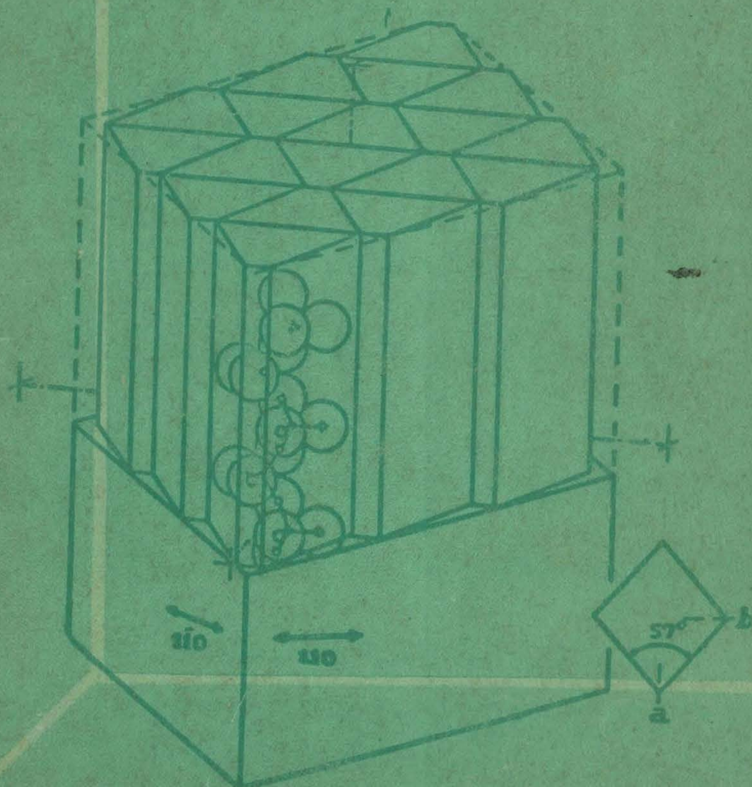
UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE GEOLOGIE-GEOGRAFIE

VIRGIL IANOVICI   VICTORIA STIOPOL   EMIL CONSTANTINESCU

PROPRIETĂȚILE FIZICE ȘI CHIMISMUL MINERALELOR



BUCUREȘTI 1983

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE GEOLOGIE-GEOGRAFIE

Prof. dr. VIRGIL IANOVICI
Prof. dr. VICTORIA STIOPOL
Lector dr. EMIL CONSTANTINESCU

PROPRIETĂȚILE FIZICE ȘI CHIMISMUL MINERALELOR

partea a II-a
A CURSULUI DE CRISTOLOGRAFIE — MINERALOGIE

BUCUREȘTI, 1983

CUPRINS

pag.

I. **Proprietățile fizice ale mineralelor** . . . 9

1. *Criterii de sistematizare a proprietăților fizice* 9

2. *Proprietăți morfologice* 12

2.1. Morfologia indivizilor cristalini 12
2.2. Aspecte morfologice ale concreșterilor de minerale 15
2.2.1. Concreșteri de minerale aparținînd aceleiași specii minerale 15
2.2.1.1. Concreșteri regulate 15
2.2.1.2. Concreșteri simetrice — Macle 19
2.2.1.3. Concreșteri cu forme neregulate 23
2.2.2. Creșteri aparținînd unor specii diferite de minerale . . . 24
2.2.2.1. Concreșteri epitaxiale 24
2.2.2.2. Concreșteri pseudosferolitice 26
2.2.3. Alte aspecte legate de morfologia mineralelor 26
2.2.3.1. Paramorfismul mineralelor 26
2.2.3.2. Pseudomorfismul mineralelor 27

3. *Proprietăți legate de coeziune (mecanice)* 27

3.1. Duritatea 28
3.1.1. Principalele tipuri de durități 28
3.1.1.1. Duritatea la penetrație 28
3.1.1.2. Duritatea la sfredelire 28
3.1.1.3. Duritatea la zgîriere 28
3.1.1.4. Duritatea la șlefuire 30
3.1.2. Relația dintre duritate și structura cristalină a mineralelor 30
3.1.3. Consecințele diferențierii mineralelor prin duritate 33
3.2. Clivajul și spărtura 36
3.2.1. Caracteristicile clivajului 36
3.2.2. Principalele tipuri de clivaj și spărtură 38
3.3. Elasticitatea și plasticitatea 41
3.3.1. Noțiuni privind deformarea mecanică a mineralelor . . . 41
3.3.2. Elasticitatea 41
3.3.3. Plasticitatea 43

4. *Proprietăți optice* 49

4.1. Proprietăți optice macroscopice 49
4.1.1. Considerații teoretice 49
4.1.1.1. Natura și comportarea radiațiilor luminoase 49
4.1.2. Culoarea și urma mineralelor 63
4.1.2.1. Noțiuni generale 63
4.1.2.2. Tipuri de culori 65
4.1.2.3. Aprecierea culorilor 68
4.1.2.4. Culoarea urmei mineralelor 68
4.1.3. Luciul 70

4.1.3.1. Principalele elemente care influenţează luciul mineralelor 70
4.1.3.2. Tipuri de luciu 72
4.1.4. Transparenţa 75
4.1.5. Luminiscenţa 76
4.2. Proprietăţi optice microscopice 80
4.2.1. Criterii de sistematizare 80
4.2.2. Proprietăţi optice microscopice ale mineralelor transparente în secţiuni subţiri examinate în lumină transmisă 81
4.2.3. Proprietăţi optice microscopice ale mineralelor opace examinate în lumină reflectată 86

5. *Proprietăţi termice* 86

5.1. Conductibilitatea termică 87
5.2. Dilataţia termică 89
5.3. Aplicaţii practice 92

6. *Proprietăţi electrice* 92

6.1. *Termoelectricitatea* 93
6.2. Piroelectricitatea 94
6.3. Piezoelectricitatea 95
6.4. Polarizarea dielectrică a mineralelor 97
6.5. Aplicaţii practice 98

7. *Proprietăţi magnetice* . . 98

7.1. Tipuri de magnetism 99
7.1.1. Diamagnetismul 99
7.1.2. Paramagnetismul 99
7.1.3. Feromagnetismul 102
7.1.4. Antiferomagnetismul 103
7.2. Relaţia dintre magnetism şi simetria cristalelor 103
7.3. Aplicaţii 104

8. *Greutatea specifică* 105

8.1. Noţiuni generale 105
8.2. Dependenţa greutăţii specifice de factorii de mediu şi chimism . 105
8.3. Aplicaţii teoretice şi practice 106

9. *Radioactivitatea* 108

9.1. Consideraţii teoretice 108
9.2. Radioactivitatea naturală a mineralelor . . 120
9.3. Aplicaţii 123

II. **Chimismul mineralelor** 125

1. *Noţiuni generale privind materia cristalizată* . . 125
2. *Defecte structurale ale reţelelor* 132
2.1. Mobilitatea particulelor din punctele nodale 132
2.2. Tipuri de defecte structurale 132
3. *Principalele tipuri de structuri reticulare la minerale* 136
4. *Constituţia chimică a mineralelor* 140
4.1. Compuşi chimici definiţi 140
4.2. Compuşi chimici cu constituţie chimică variabilă 142
4.3. Compuşi chimici hidrataţi 143
4.4. Coloizi 145

5. *Metode de determinare a compoziţiei chimice a mineralelor* 148
5.1. Metode chimice de analiză 148
5.2. Metode fizico-chimice de analiză 148
5.3. Metode fizice de analiză 150

6. *Stabilirea formulelor chimico-structurale la minerale* 151
6.1. Noţiuni introductive 151
6.2. Principil de calcul 152

III. **Relaţia chimism—structură—proprietăţi fizice** . . . 154

1. *Izomorfismul* 155
1.1. Definirea conceptului de izomorfism 155
1.2. Condiţiile necesare pentru realizarea izomorfismului 158
1.2.1. Condiţii privind elementele care se substituie reciproc . . 158
1.2.2. Factorii de mediu care acţionează în izomorfism . . . 160
1.2.3. Condiţii privind caracteristicile reţelei cristaline . . . 161
1.3. Exemple de izomorfism 162
2. *Polimorfismul* 164
2.1. Noţiuni fundamentale 164
2.2. Factorii care influenţează transformările polimorfe 167
2.3. Exemple de polimorfism 172

3. *Politipismul* 187
4. *Izotipia* 190
5. *Morfotropismul* 192

IV. **Relaţia dintre proprietăţile fizice şi condiţiile de formare — tipomorfismul** 194

1. *Noţiuni generale* 194
2. *Particularităţile tipomorfe ale mineralelor* 195
3. *Asociaţii tipomorfe de minerale* 201
4. *Aplicaţii practice* 203

Tabele anexă 204
Bibliografia 218
Index 221

„Cunoştinţele noastre despre materie, oricît de vaste ar fi, sînt doar ca nişte insule care răsar dintr-un ocean necunoscut".

A. Kastler

PREFAȚĂ

Prima parte a cursului de Mineralogie[1] *a inclus o descriere a principalelor minerale întîlnite în natură, organizate în clase şi grupe de minerale, fiind cunoscută în mod tradiţional sub denumirea de Mineralogie sistematică sau descriptivă.*

Lucrarea de faţă corespunde aşa numitei Mineralogii generale şi ea cuprinde noţiunile teoretice fundamentale pentru înţelegerea proprietăţilor fizice ale mineralelor, a modului în care acestea sînt determinate de chimism şi de structura cristalină internă, a particularităţilor mişcării materiei minerale la scara globului pămîntesc. După cum subliniază savantul francez Orcel[2]*: „Excepţionala dezvoltare a ştiinţelor mineralogice, ce a avut loc în special de la începutul secolului al XX-lea, dovedeşte rolul esenţial pe care îl joacă printre ştiinţele Pămîntului. Prin cercetările sale asupra edificiilor cristaline, mineralogul ocupă un loc privilegiat care îi permite să sesizeze, poate mai bine decît alţii, unitatea fundamentală a acestui vast ansamblu de cunoştinţe, precum şi relaţiile reciproce ce există între ele. Edificiile cristaline reprezintă de fapt unul din domeniile de convergenţă „un nod", al diverselor aspecte ale schimburilor de energie studiate de chimia fizică şi de termodinamică, în special, dacă se consideră cristalele nu numai intrinsec ci şi în funcţie de proprietăţile fizico-chimice ale mediului în care se formează şi în care evoluează".*

In acest sens, o atenţie deosebită am acordat elucidării conceptelor care abordează relaţiile dintre diversele faze minerale: izomorfism, polimorfism, politipie, izotipie, morfotropism. Privit prin prisma lor, contactul nostru cu mineralele capătă o bază raţională şi lumea mineralelor încetează de a mai fi o aglomerare întîmplătoare de specii, caracterizate prin numeroase constante fizice şi chimice foarte diverse şi greu de reţinut. Dimpotrivă mineralele apar strîns legate între ele printr-o multi-

---

[1] V. IANOVICI, V. STIOPOL, E. CONSTANTINESCU, *Mineralogie*, Ed. did. şi ped., Bucureşti, 1980.

[2] *„Ştiinţele despre pămînt şi univers"* în *„Istoria generală a ştiinţelor"* coordonator R. TATON (traducere din limba franceză). Ed. enciclopedică, Bucureşti, 1978.

tudine de tranziții care permit prevederea proprietăților termenilor intermediari iar speciile izolate reprezintă nu regula, cum se credea, ci excepția.

Ultimul capitol privește relația dintre proprietățile fizice, chimism și condițiile de formare ale mineralelor, examinată în cadrul conceptului de tipomorfism, concept cu o deosebită semnificație teoretică, pentru stabilirea legilor naturale care au stat la baza evoluției proceselor geologice și cu utilitate practică, pentru activitatea de prospecțiune și explorare a acumulărilor de substanțe minerale utile.

Cititorii vor observa desigur că nu toate fenomenele mineralogice pot fi explicate cu aceeași rigoare și alături de modele foarte noi vor putea fi întîlnite și modele intuitive sau relații greu de explicat. Ne exprimăm speranța, că studenții beneficiari ai cursului de Mineralogie vor reuși să desprindă din această carte, nu numai înțelegerea corectă a unor noțiuni de bază pentru științele mineralogice dar și modalitatea specifică de interpretare a proceselor minerale.

Mineralogia, această ambițioasă încercare de reflectare a unei realități naturale extrem de diverse, creată prin acțiunea unor forțe enorme, în mari intervale de spațiu și timp este marcată de limitele generale, de care se lovește astăzi cunoașterea noastră asupra materiei, de dificultățile tratării ei prin modele sau concepte simple. Beneficiară a cuceririlor fizice moderne ea vede deschise multe căi noi dar cu prețul renunțării la unele modele intuitive care satisfăceau pasiunea noastră pentru sintezele definitive. Natura nu poate fi introdusă în tipare fixe și o gîndire creativă depinde de capacitatea de adaptare continuă la informațiile noi, furnizate de observarea directă a fenomenelor naturale sau de datele experimentale. Acest tip de gîndire creativă va permite tinerilor noștri cititori să abordeze cu succes, cercetarea mineralogică a viitorului.

PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE MINERALELOR

Mineralele şi în general substanţele cristalizate se caracterizează printr-un complex de proprietăţi fizice, proprii naturii chimice şi structurii lor interne.

Corpurile solide cristalizate reprezintă sisteme de particule în care se poate desluşi tendinţa naturală de realizare a unei stări de echilibru după criterii de simetrie. Această tendinţă se va repercuta în mod firesc într-o simetrie a proprietăţilor fizice ale mineralelor, care reflectă, într-o multitudine de nuanţe, anizotropia structurii interne constituită din plante de densitate reticulară diferită. Fenomenele fizice caracteristice îndeosebi mediilor cristalizate anizotrope vor depinde deci, atît de simeria geometrică a acestor medii cît şi de natura cauzelor fizice care determină desfăşurarea lor.

1. CRITERII DE SISTEMATIZARE A PROPRIETĂŢILOR FIZICE

Marea diversitate a proprietăţilor fizice a impus cercetătorilor necesitatea unei sistematizări a acestora care să permită, pe de o parte, înregistrarea progreselor şi limitelor cunoaşterii relaţiilor cauzale iar, pe de altă parte, să constituie un instrument de lucru eficace pentru utilizarea lor în mineralogia determinativă. Sistematizarea se poate realiza, cum este şi firesc, în mai multe moduri, folosind diferite criterii de clasificare.

O primă modalitate are în vedere dependenţa sau independenţa lor faţă de direcţie, criteriu în funcţie de care se separă proprietăţi fizice cu caracter scalar sau vectorial.

Proprietăţile fizice scalare — în rîndul cărora sînt incluse greutatea specifică şi căldura specifică — sînt independente de direcţie, sînt caracterizate printr-o valoare numerică, iar grafic se reprezintă prin puncte.

Proprietăţile vectoriale — sînt dependente de direcţie şi se împart, la rîndul lor, în mai multe categorii, după tipul vectorilor şi simetria suprafeţei vectoriale.

După tipul vectorilor se disting :

— proprietăţi univectoriale, caracterizate prin elemente dirijate de ordinul I, deci prin vectori polari cu valori diferite în cele două sensuri ale unei direcţii. Între acestea se numără duritatea, piroelectricitatea, piezoelectricitatea.

— proprietăţi bivectoriale, care au în vedere caracterul de tensori al mineralelor. O asemenea proprietate este dilataţia termică prin care cristalele îşi măresc volumul în mod egal în cele două sensuri ale unei direcţii.

După simetria suprafeţei vectoriale se disting :

— proprietăţi cu simetrie superioară, care variază continuu cu direcţia. În această categorie sînt grupate proprietăţile optice, proprietăţile termice. proprietăţile electrice, proprietăţile magnetice.

— proprietăţi cu simetrie inferioară, care variază discontinuu cu direcţia. În cadrul acestora sînt incluse clivajul, spărtura, maclele, figurile de percusiune, coeziunea, elasticitatea.

O a doua modalitate de clasificare pleacă de la faptul că proprietăţile fizice exprimă, din punct de vedere fenomenologic, o serie de elemente esenţiale pentru evoluţia corpurilor cristalizate — cum sînt mecanismul creşterii şi grupării simetrice a particulelor în cristale, coeziunea edificiilor cristaline, acţiunea mediilor cristalizate asupra diverselor forme de energie radiantă de natură electromagnetică, influenţa factorilor de mediu — temperatură, presiune, pH. În această idee proprietăţile fizice ale mineralelor au fost grupate, de asemenea, în mai multe diviziuni.

Proprietăţi morfologice. Multitudinea formelor minerale întîlnite în natură a determinat încadrarea lor în diferite categorii, separîndu-se aspectele caracteristice pentru indivizii cristalini izolaţi : habitus, tracht, striaţiuni şi cele caracteristice pentru concreşterile orientate de minerale. Acestea din urmă se divid în concreşteri aparţinînd aceleiaşi specii minerale, care pot fi regulate (paralele, scheletice, sferolitice, axiolitice), simetrice (macle), neregulate (stalactitice, mamelonare, reniforme) şi în concreşteri aparţinînd unor specii diferite de minerale care, la rîndul lor, pot fi epitaxiale sau pseudosferolitice (variolite, felsosferite, litofize, chondre).

Proprietăţi legate de coeziune (mecanice). Principalele proprietăţi incluse în această grupă, care reflectă în ansamblu comportarea mineralelor sub efectul unei acţiuni mecanice exterioare, sînt duritatea, clivajul, spărtura, casanţa, elasticitatea, plasticitatea, maleabilitatea, ductibilitatea. În funcţie de anumite caracteristici specifice modului de acţiune asupra mineralului sau modului în care mineralele reacţionează la efort, s-au separat deformaţii reversibile (elastice) şi permanente (plastice) ; tipuri de duritate (de penetraţie sfredelire, zgîriere, şlefuire) ; tipuri de clivaj după numărul şi orientarea direcţiilor de minimă coeziune şi după calitatea feţelor de clivaj (perfect, foarte bun, bun, distinct, slab) ; tipuri de elasticitate ; tipuri de plasticitate (macle mecanice, translaţii mecanice).

Proprietăţi optice. Ele reprezintă rezultatul modificărilor pe care le suferă radiaţiile luminoase la impactul cu mineralele, al fenomenelor optice ce se desfăşoară în mediile fizice cristalizate şi amorfe (reflexie, refracţie, absorbţie). Proprietăţile optice se pot clasifica, după modul în care se efectuează observarea lor, în macroscopiee şi microscopiee. Proprietăţile optice macroscopice (numite şi aparente sau de suprafaţă) pot fi observate cu ochiul liber şi slujesc la caracterizarea descriptivă a mineralelor. Cele mai importante sînt culoarea, urma, luciul, transparenţa, luminiscenţa, asterismul. În cadrul lor s-au separat, în funcţie de factorii

care le generează, mai multe tipuri de culori (idiocromatice, allocromatice, pseudocromatice, de luciu (metalic, adamantin, sticlos, gras, sidefos, mătăsos) sau de luminiscență (fotoluminiscență, termoluminiscență, triboluminiscență, catodoluminiscență). Proprietățile optice microscopice se divid, după modul lor de examinare, în proprietăți observabile în lumină transmisă și în lumină reflectată. Primele se subîmpart în proprietăți determinabile în lumină naturală, în lumină polarizată paralelă și în lumină polarizată convergentă. Pe baza proprietăților optice mineralele se pot împărți în izotrope și anizotrope iar cele anizotrope în uniaxe și biaxe, în pozitive și negative — categorii deosebit de sugestive pentru cunoașterea și determinarea lor.

Proprietăți termice. Mineralele se comportă din punctul de vedere al proprietăților termice asemănător cu comportarea lor optică, deoarece radiațiile calorice suferă în mediile cristalizate aceleași modificări ca și radiațiile luminoase, prezentînd fenomene de reflexie, refracție și dublă refracție. Mineralele pot fi astfel clasificate în transparente pentru razele calorice (diatermane) și opace (atermane). Pe de altă parte, mineralele amorfe și cele cristalizate în sistemul cubic sînt termic izotrope iar mineralele cristalizate în celelalte sisteme cristalografice sînt termic anizotrope ele putînd fi mai departe împărțite în uniaxe și biaxe (razele calorice suferind în masa lor o refracție dublă și fiind apoi polarizate). De asemenea, mineralele pot fi considerate din punct de vedere termic incolore sau colorate (termocroice), după cum absorb selectiv sau neselectiv radiațiile termice. În ceea ce privește cele două proprietăți termice esențiale — conductibilitatea termică și dilatația termică — prima este dependentă de direcție și are fenomenologic un dublu conținut fizic, reprezentînd în cazul mineralelor bune conducătoare un flux de căldură produs în urma unei căderi de temperatură iar la cele rău conducătoare, un proces de radiație termică interioară ; dilatația termică reprezintă un fenomen de deformație omogenă, adică de schimbare, prin ridicarea temperaturii, a formei cristalelor în întreaga lor masă, fără anularea omogenității fizice reale. Dilatarea termică poate fi însă izotropă, și anizotropă, uniaxă și biaxă.

Proprietăți electrice. Acestea prezintă, la rîndul lor, asemănări cu proprietățile termice, fluxul electrostatic avînd drept corespondent termic fluxul staționar de căldură iar căderea de potențial electric ca revers căderea de temperatură.

Principalele proprietăți electrice considerate sînt termoelectricitatea, piroelectricitatea, piezoelectricitatea și polarizarea electrică. Din punctul de vedere al conductibilității, mineralele au fost împărțite în bune conducătoare și semiconducătoare, iar din punct de vedere al simetriei, în grupe corespunzînd sistemelor și claselor de simetrie cristalografică.

Proprietăți magnetice. Sînt grupate, după modul lor de comportare într-un cîmp magnetic omogen, în paramagnetice (atrase de magnet) și diamagnetice (respinse de magnet), o a treia categorie — feromagnetice — reprezentînd un caz particular de intensitate mai mare a paramagnetismului determinat de momentele magnetice ale electronilor produse de spinul acestora. Din punct de vedere al simetriei, după variația intensității inducției magnetice cu direcția, mineralele se pot împărți în izotrope, uniaxe (pozitive și negative) și biaxe (pozitive și negative).

Privind în ansamblu proprietăţile optice, termice, electrice şi magnetice se poate reţine analogia dintre simetria fenomenelor fizice bivectoriale elipsoidale desfăşurate în masa lor, în legătură cu diferite forme de energie de natură electromagnetică.

Greutatea specifică şi radioactivitatea sînt proprietăţi importante ale mineralelor, legate de particularităţi ale chimismului şi structurii interne.

Examinarea în continuare a proprietăţilor fizice va avea în vedere îmbinarea criteriului fenomenologic cu cel vectorial, ordinea expunerii urmînd cea de a doua modalitate de clasificare, considerată mai semnificativă din punct de vedere practic.

2. PROPRIETĂŢI MORFOLOGICE

Forma de prezentare a mineralelor a constituit primul mijloc de identificare a acestora şi numele a numeroase minerale derivă din anumite trăsături ale morfologiei lor cum sînt : actinot (în limba latină „actinos“ — piatră cu raze), granat (granum în limba latină — grăunţe), axinit (în limba greacă „axines“ — topor), crisotil (în limba greacă „crisos: — fibră aurie) şi multe altele.

Investigaţiile complexe efectuate asupra procesului de cristalizare au indicat că morfologia externă a mineralelor este determinată atît de factori interni — structura reticulară cît şi de factori externi cum sînt — temperatura, presiunea, concentraţia şi pH-ul soluţiilor etc., astfel încît ea poate oferi indicaţii preţioase asupra condiţiilor de geneză ale unor asociaţii complexe de minerale cum sînt rocile sau minereurile.

Tratarea legilor care generează simetria geometrică cristalelor a format obiectul cristalografiei, datele prezentate în acest cadru se referă doar la aspectele morfologiei exterioare şi au în vedere atît formele indivizilor cristalini izolaţi, cît şi anumite concreşteri orientate ale unor indivizi cristalini care conduc la apariţia unor forme caracteristice pentru acestea. Sînt incluse de asemenea şi aspecte ale morfologiei unor minerale cu grad scăzut de cristalinitate.

2.1. MORFOLOGIA INDIVIZILOR CRISTALINI

Din punct de vedere morfologic mineralele cristalizate sînt caracterizate prin combinaţia de feţe care îmbracă mineralul — denumit tracht [1]), precum şi de modul de dezvoltare relativă a feţelor sale, lăţimea şi lungimea acestora, definite prin noţiunea de habitus [2].

Habitusul. Plecînd de la faptul că, în spaţiu, orice corp prezintă trei dimensiuni, putem distinge cristale cu :

---

[1] Termenul de „tracht“ introdus de Ramdohr (1936) înseamnă în limba germană — costum, veşmînt.

[2] în limba latină „habitus“ înseamnă tipar.

— forme dezvoltate egal în cele trei direcţii constituind habitusul *izometric*. El este caracteristic pentru mineralele cristalizate în sistemul cubic apărînd la granaţi, pirită, magnetit, fluorină, diamant, spinel, piroclor.

— forme alungite într-o direcţie, pentru care sînt caracteristice habitusul *columnar* — la cuarţ, turmalină ; habitusul *prismatic* — la piroxeni, amfiboli ; habitusul *bacilar* şi habitusul *acicular* la stibină, rutil, actinot ; habitusul *fibros* — la asbest.

— forme dezvoltate predominant în două direcţii ; pentru care sînt caracteristice habitusul *tabular* la baritină, sanidină, habitusul *lamelar* — la specularit (oligist) ; habitusul *foios* sau *solzos* la mice, clorite, mineralele argiloase, mice uranifere.

În afară de aceste tipuri principale de habitus pot exista şi forme de tranziţie cum sînt formele intermediare între habitusul izometric şi cel prismatic la cristalele scalenoedrice de calcit ; formele intermediare între habitusul izometric şi cel tabular la cristalele plate de sfen, formele intermediare între habitusul prismatic şi cel tabular la cristalele alungite de gips. Sînt bine cunoscute şi formele de „butoiaş" ale cristalelor de corindon.

Trachtul. Anumite minerale prezintă o combinaţie de feţe atît de caracteristică încît ea poate deveni un însemnat indiciu pentru recunoaşterea lor. Este cazul unor forme simple cum sînt dodecaedrii romboidali de granaţi, cuburile de pirită şi halit, octaedrii de magnetit fluorină sau spinel, dodecaedrii pentagonali de pirită, romboedrii sau scalenoedrii de calcit prismele ditrigonale de turmalină sau prismele hexagonale de apatit (tabelul 1).

Tabelul 1

SISTEMUL CUBIC

Cub : galenă, pirită, argentit, cuprit, halit, fluorină, diamant
Octaedru : diamant, aur, cuprit, spinel, magnetit, francklinit, fluorină
Dodecaedru : cupru, magnetit, lazurit, granat, diamant.
Trapezoedru : analcit, granat
Forme compacte, pepite, dendrite : aur, argint, cupru, platină, argentit, bornit, skutterudit, smaltină, cloantit, uraninit, sodalit lazurit.

SISTEMUL TETRAGONAL

Bipiramidă pătratică : casiterit, scheelit, wulfenit, apofilit, zircon
Prisme pătratice : apofilit, scapolit, vezuvian, zircon
Tetraedru : calcopirită
Prismă tabulară : tobernit şi autunit, wulfenit
Pseudotrapezoedru : leucit
Pseudocub : apofilit
Forme compacte : piroluzit, casiterit

SISTEMUL HEXAGONAL

Prismă hexagonală : pirargirit, proustit, corindon, apatit, piromorfit, mimetit, vanadinit ,cuarţ, beril, millerit.

Bipiramidă hexagonală : corindon
Hexagonal tabular : molibdenit, pirotină, covelină, corindon, hematit, beril ilmenit, apatit.
Prisme hexagonale : wurtzit

SISTEMUL TRIGONAL

Romboedru : cinabru, hematit, calcit, siderit, dolomit, chabazit
Scalenoedru : calcit, rodocrozit, smithsonit
Prismă trigonală : dioptaz, turmalină, willemit
Trigonal tabular : benitoit, fenacit
Masiv : arsen, alemontit, bismut, stibiu, nichelină, brucit, nefelin

---

SISTEMUL ROMBIC

Prismă : löllingit enargit, bournonit, crisoberil, aragonit, ceruzit, baritină, anglezit, adamit, wavellit, danburit, natrolit, stibină.
Prismatic bipiramidal : sulf, olivină, andaluzit, topaz, staurolit.
Tabular : sulf, calcozină, marcasită, enargit, hemimorfit, columbit, tantalit, stronțianit, baritină, celestină, anglezit.
Lamelar : diaspor, goethit, stronțianit
Pseudohexagonal tabular : calcozină, crisoberil, ceruzit, witherit, aragonit
Tabular dințat : bournonit
Acicular : descloizit, mottramit
Masiv : goethit, variscit, wavellit, cordierit, olivină, prehnit

---

SISTEMUL MONOCLINIC

Prismă : realgar, manganit, azurit, kernit, gips, vivianit, tremolit, actinot, spodumen, epidot, clinozoizit
Columnar : wolframit, ortoză, hornblendă, diopsid
Lamelar : vivianint, eritrină, hübnerit, tremolit, sfen
Ascuțit : auripigment, azurit, gips, monazit, wolframit, sfen
Acicular : tremolit, actinot, crocoit
Pseudoromboedric : mispichel, colemanit, datolit
Pseudobipiramidal : lazulit :
Pseudohexagonal tabular : muscovit, flogopit, biotit, lepidolit, clorit.
Masiv : malachit, annabergit, scorzalit, serpentină, actinot, jadeit.

SISTEMUL TRICLINIC

Columnar : microclin, rodonit
Lamelar : albit, disten
Ascuțit : exinit
Masiv : ulexit, pectolit, turcoază, rodonit

La fel de tipice sînt anumite combinații de fețe cum este combinația de fețe de prismă și bipiramidă ditetragonală la vezuvian sau chiar existența unei fețe foarte bine dezvoltate caracteristică pentru un anumit mineral cum este pinacoidul transversal posterior ($\bar{1}01$) pentru adular sau fața (010) la sanidină.

Striațiile fețelor. Uneori fețele cristalelor nu sînt perfect netede ci prezintă unele striațiuni care pot constitui un indiciu pentru identificarea mineralelor. Întîlnim astfel striații paralele — la cuarț sau striații inter-

sectate după anumite unghiuri la perowskit. Uneori striaţiile sînt paralele cu sensul alungirii cristalelor ca la turmalină, epidot iar alteori perpendiculare pe sensul alungirii cristalelor ca la cuarţ. În cazul piritei striaţiunile fiecărei feţe sînt perpendiculare pe striaţiile feţei vecine astfel încît simetria holoedrică a formelor cubice trece într-o simetrie meriedrică.

Originea striaţiilor este diferită ; sînt striaţii de combinaţie care sînt rezultatul repetări multiple ale unor feţe vecine înguste ca în cazul diamantului sau rezultatul maclării polisintetice a diferiţilor indivizi de exemplu la feldspaţi.

2.2. ASPECTE MORFOLOGICE ALE CONCREŞTERILOR DE MINERALE

Mineralele pot apărea deseori sub forma unor edificii cristaline complexe, cu forme caracteristice rezultate din orientarea reciprocă a indivizilor în timpul procesului genetic. Aceste concreşteri pot include asocieri regulate la minerale aparţinînd aceleeaşi specii sau unor specii diferite [3].

2.2.1. Concreşteri de minerale aparţinînd aceleaşi specii minerale

În cadrul acestora se pot deosebi asocieri regulate, simetrice sau neregulate.

2.2.1.1. Concreşteri regulate

Principalele tipuri sînt concreşterile paralele, formele scheletice, sferolitele şi axiolitele.

Concreşterile paralele. Sînt formate din două sau mai multe cristale dispuse astfel încît elementele lor geometrice (feţe, muchii) sau elementele de simetrie (axele cristalografice) să aibă o orientare comună. Exemplu cel mai caracteristic este oferit de geodele sau druzele cu cristale de cuarţ (fig. 1) sau de concreşterile de baritină (fig. 2) cu feţele şi

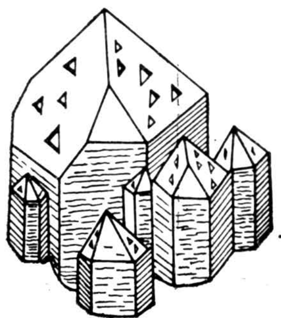


Fig. 1. Concreştere paralelă de cristale de cuarţ în geode.

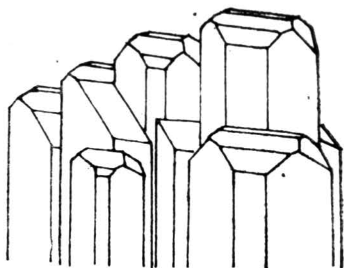


Fig. 2. Concreştere paralelă de cristale de baritină.

[3] Nu sînt discutate aici relaţiile texturale sau structurale din cadrul agregatelor complexe de minerale cum sînt rocile sau minereurile.

muchiile paralele precum și de cristalele de cuarț (fig 3a) sau calcit (fig. 3b) în formă de sceptru, la care axele cristalografice sînt paralele.

Forme scheletice. Formele scheletice sînt concreșteri arborescente, ramificate stelate, dantelate sau scobite constituite din indivizi cristalini cu o dezvoltare incompletă.

Dendritele sînt concreşteri arborescente (în limba greacă „dendros“ înseamnă arbore) caracteristice în special pentru elementele native Au, Ag, Cu. Ele pot să aibă aspecte foarte regulate cum sînt dendritele de

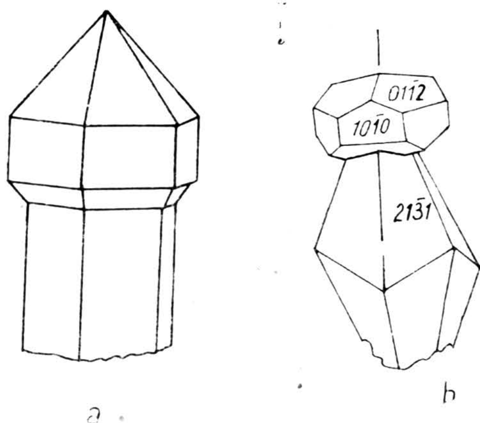


Fig. 3. Concreștere în formă de sceptru: a) la cristale de cuarț; b) la cristale de calcit.

aur de la Fața Băii, Munții Metaliferi cu toate cristalele concrescute dezvoltate în planul (111) al feței de octaedru și al feței de cub (100), (fig. a și b) sau alte concreșteri bine cunoscute sub numele de „feriga“

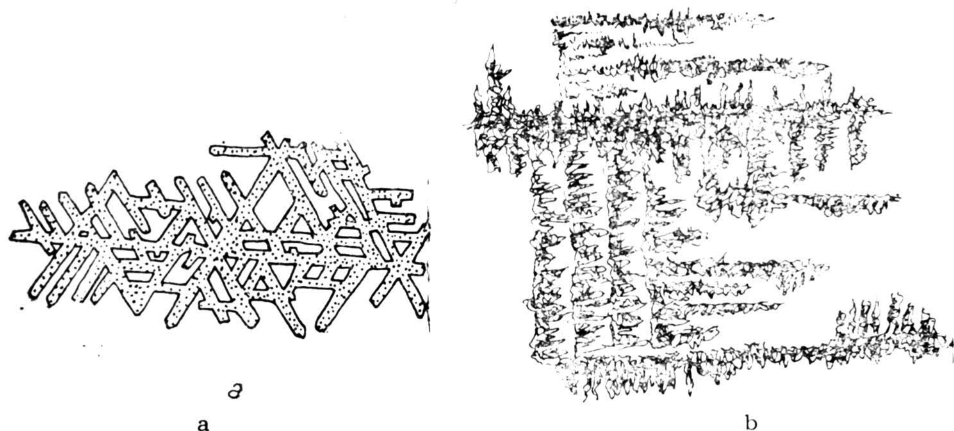


Fig. 4. Dendrite de aur concrescute regulat: a) în planul feței de octaedru.; b) în planul feței de cub, de la Mina Fața Băii — M-ții Metaliferi.

și de „șopîrla de aur“ (fig. 5 a și b). La fel de cunoscute sînt și concreșterile dendritice de Cu nativ din zonele de oxidație ale zăcămintelor de la Altîn Tepe, Bălan, Sasca Montană. Sub forma de dendrite sau impre-



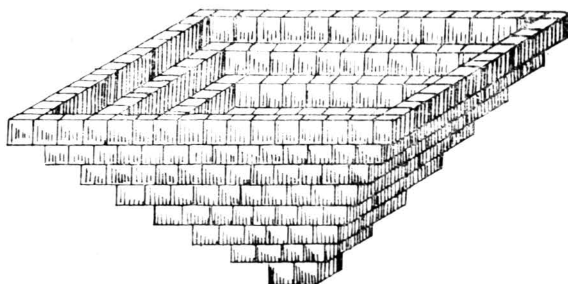
Fig. 5. Concreșteri dendritice de aur în formă de : a) ferigă de aur ; b) șopîrlă de aur — Muzeul aurului Brad.

siuni dendritice apar și depunerile de oxizi de fier și de mangan de pe suprafața fisurilor din calcare, marne, argile sau prinse ca incluziuni în calcedonie (fig. 6).

Tremiile sînt forme scheletice scobite constituite din suprapuneri rectangulare în descreștere progresivă (fig. 7) generate prin creșterea exagerată în direcția muchiilor, care apar la unele cristale de sare, dezvoltate în condițiile de suprasaturație din lagunele zonelor tropicale. În

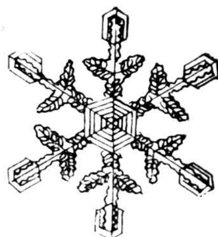
afară de aceste tremii concave se cunosc și tremii convexe cum sînt cele dezvoltate pe fețele cristalelor de pirită de la Bucium — M-ții Apuseni.


Fig. 6. Dendrite de mangan.


Fig. 7. Tremie de halit.

Aspecte scheletice arată și *cristalele stelate* ale fulgilor de zăpadă sau din florile de ghiață (fig. 8).





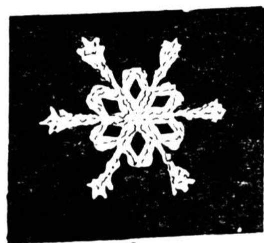


Fig. 8. Cristale de zăpadă și gheață : a și b) forme stelate ale fulgilor de zăpadă ; c) flori de gheață.

Forme scheletice reprezintă deci grupări de cristale și agregate de cristale incomplet dezvoltate individualizate din soluții suprasaturate printr-un proces de creștere rapidă și exagerată în direcția muchiilor și colțurilor.

Sferolitele. Sferolitele sînt concreșteri regulate de formă sferoidală sau elipsoidală constituite din fibre dispuse în jurul unui centru de cristalizare adeseori vizibil în mijlocul globulei sferolitice. Ele iau naștere în medii omogene izotrope în care toate direcțiile fiind echivalente, procesul de cristalizare pornit dintr-un punct va conduce la formarea unor agregate sferice concrescute radiar. Exemplele de sferolite sînt numeroase și ele privesc concrețiunile sferoidale de calcit, aragonit, calcedonie, marcasită, apatit, siderit din depozitele argiloase, cărbunoase, nisipoase, carbonatice. Ele se pot forma : din soluții apoase de exemplu oolitele

sau pisolitele de aragonit și calcit ; din soluții hidrotermale — marcasita ; din devitrificarea sticlelor vulcanice sau prin răcirea accelerată a diabazelor spilitice — sferolitele de calcedonie ; prin cristalizarea coloizilor și a gelurilor — sferolitele limonitice sau manganoase numite „glaskopf" cum apar în zonele de oxidație de la Ghelar, Teliuc, Ocna de Fier, Răzoare, etc.

Axiolitele. Axiolitele sînt agregate cu structură fibroasă la care fibrele sînt aranjate pe o axă rectilinie sau curbată. Exemplele cele mai tipice sînt axiolitele de egirin din masa pechsteinurilor din insula Aran (Scoția) sau agregatele formate din fibre de crocidolit cunoscute și sub numele de „ochi de tigru" de la Grigentown — Africa de Sud.

2.2.1.2. **Concreșteri simetrice-Macle**

Maclele [4] sînt concreșteri simetrice de două sau mai multe cristale aparținînd acelorași specii minerale și orientate unul față de altul după legi bine determinate. Aspectele teoretice — privind simetria maclelor și geneza acestora care au făcut obiectul unor studii complexe (Friedel, 1964) nu vor fi abordate în acest cadru. Plecînd de la faptul că, maclele pot fi recunoscute cu ușurință macroscopic prin existența unghiurilor intrînde sau a unor striații diferit orientate pe aceeași față de cristal și că diferitele combinații rezultate sînt caracteristice multor specii minerale ele vor fi examinate ca o proprietate morfologică semnificativă pentru recunoașterea mineralelor ;

Elementele cristalografice caracteristice maclelor (elemente de maclare) sînt planul de maclă care poate fi o față posibilă sau existentă în cristal (caracterizat prin densitate reticulară mare) și axul de maclă care poate fi o direcție paralelă cu muchiile cristalului sau o direcție perpendiculară pe una din fețe. În funcție de orientarea acestor elemente și modul de concreștere se pot distinge diferite tipuri de macle denumite după planul sau axul care definesc legea de maclă. Principalele tipuri separate sînt maclele de justapunere, maclele de penetrație și maclele mimetice.

Maclele de justapunere (hemitropie). La aceste macle alipirea cristalelor se face după un plan comun celor doi indivizi. Dacă axul de maclă este perpendicular pe planul de maclă iau naștere macle de ***hemitropie normală*** — De exemplu macla gipsului numită „coadă de rîndunică" (fig. 9). Dacă axul de maclă este conținut în planul de asociere avem de-a face cu o *hemitropie paralelă,* de exemplu macla Karlsbad tipică pentru ortoză (fig 10). care pare din punct de vedere morfologic o maclă de penetrație. Există o serie de minerale care maclează după ambele legi rezultînd macle de *hemitropie complexă* la care poziția celui de al doilea individ

---

[4] Termenul provine din limba franceză („macle") și este o denumire de blazon desemnînd un romb cu interiorul gol, amintind de desenul observat pe secțiunile transversale de chiastolit, considerat inițial ca o maclă a andaluzitului. În limbile engleză și germană se folosesc termnii „twin" respectiv „zwilling" care înseamnă gemeni.

se obţine după rotaţii succesive de 180° în jurul unei axe perpendiculare pe planul de alipire și în jurul unei axe conturate în acest plan de exemplu

Fig. 9. Maclă în coadă de rîndunică a gipsului : a) vedere generală ; b) în poziţia planului de maclă (100) ; c) maclă după faţa (101) maclă în fier de lance.

macla Albit — Karlsbad a feldspaţilor plagioclazi (fig. 11). Alipirea indivizilor maclaţi poate fi repetată de mai multe ori. Dacă repetarea se face după planele de asociere care corespund unor feţe diferite dar

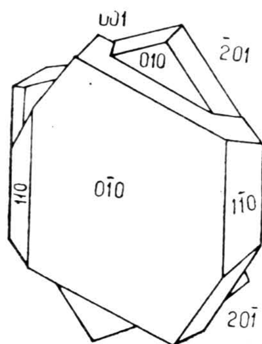


Fig. 10. Macla Karlsbad a ortozei (hemitropie paralelă).

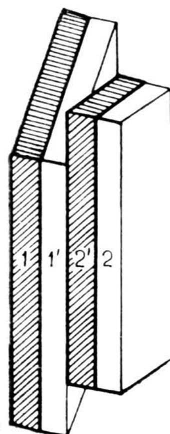


Fig. 11. Macla albit-Karlsbad a ortozei (hemitropie complexă) a feldspaţilor plagioclazi.

echivalente ale aceluiași cristal rezultă macle ciclice de exemplu macla aragonitului (fig. 12) și a rutilului (fig. 13). Dacă repetarea maclei are loc de mai multe ori după același plan de maclă se obține o maclă *polisintetică* de exemplu macla de tip albit a feldspaților plagioclazi (fig. 14). Dintre alte macle aparținînd tipului de juxtapunere mai amintim macla

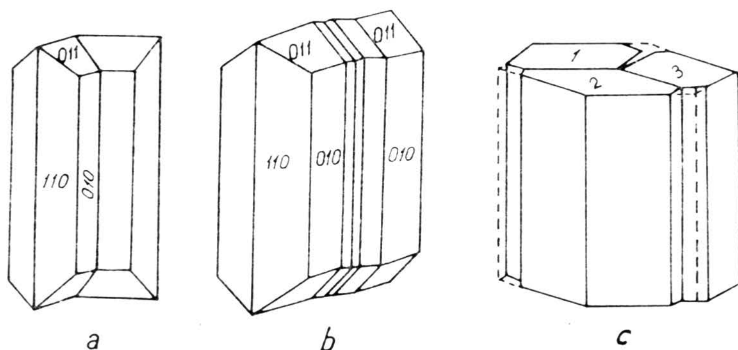


Fig. 12. Macla aragonitului : a) simplă ; b) polisintetică ; c) maclă ciclică (văzută lateral).

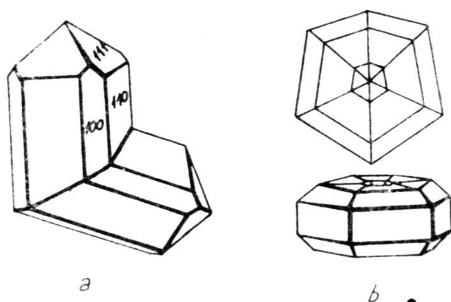


Fig. 13. Macla rutilului : b) maclă ciclică ; a) maclă în genunchi.

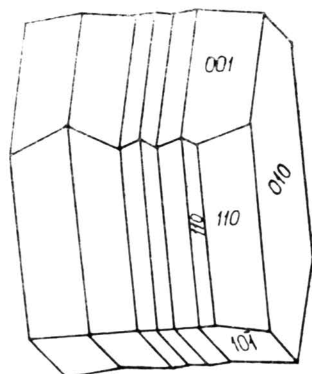


Fig. 14. Macla poliosintetică de tip albit a feldspaților plagioclazi după (100).

spinelilor (fig. 15) cu cei doi indivizi alipiți după fața de octaedru (111) și macla calcitului (fig. 16) alipire după planul (0001).

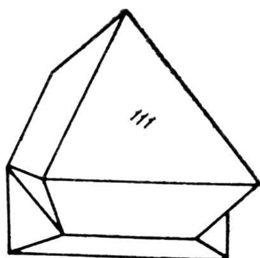


Fig. 15. Macla de justapunere a spinelilor.

Macle de penetrație. Maclele de penetrație rezultă formal din întrepătrunderea a doi indivizi fără a mai prezenta un plan de asociere bine determinat. Simetria cristalului maclat este superioară celei a minera-

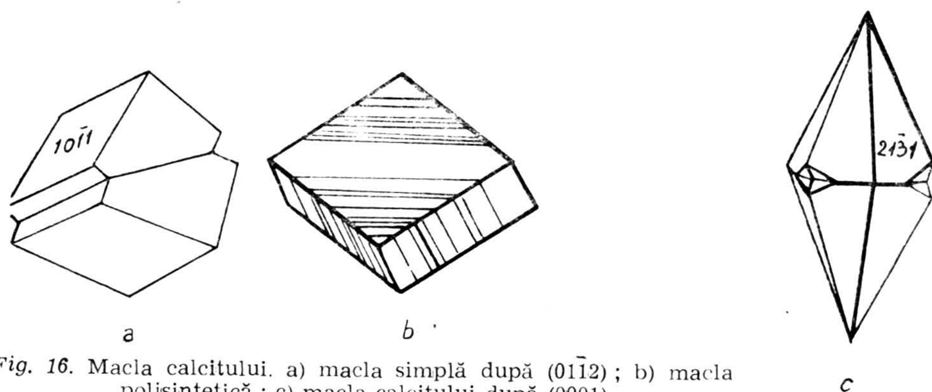


Fig. 16. Macla calcitului. a) macla simplă după (01$\bar{1}$2) ; b) macla polisintetică ; c) macla calcitului după (0001).

lului nemaclat de exemplu la macla diamantului (fig. 17) cu doi tetraedri întrepătrunși unde A_2 devine A_4. Alte cunoscute macle de penetrație sînt macla piritei (fig. 18) cu doi dodecaedrii pentagonali întrepătrunși cu

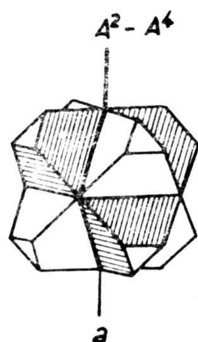


Fig. 17. **Macla de peneratie a diamantului.**

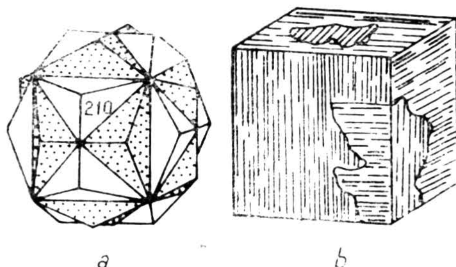


Fig. 18. Macla de penetrație a piritei : a) întrepătrunderea a doi dodecaedri pentagonali ; b) macla piritei pusă în evidență la cristalele în formă de cub prin apariția unor striații diferite pe aceeași față.

axul de maclă A_4, macla fluorinei (fig. 19 a) două cuburi întrepătrunse cu axul de maclă A_3 ; maclele staurolitului (fig. 19 b și c).

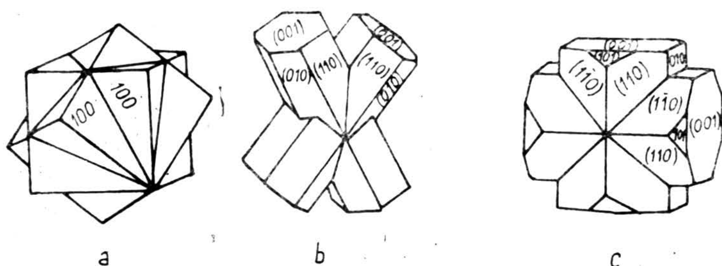


Fig. 19. Macla de penetrație ; a) a fluorinei ; b și c) a staurolitului.

Macle mimetice. Maclele mimetice sînt agregate de cristale cu aspect de cristal unic care „mimează" o simetrie superioară, care nu corespunde simetriei reticulare a cristalelor componente. Geneza acestor macle este asociată fenomenului de polimorfism. Astfel unele minerale care la temperaturi ridicate au o simetrie superioară corespunzătoare simetriei reticulare, în acel moment la temperaturi mai scăzute își modifică rețeaua cristalină fără ca polimorfismul să afecteze simetria geometrică inițială a poliedrului. Aceste macle pot fi sesizate macroscopic prin apariția pe fețele cristalelor a unor striațiuni a căror orientare nu corespunde cu simetria geometrică și microscopic prin identificarea cristalelor componente cu proprietăți optice distincte : Exemplele cele mai cunoscute privesc macla mimetică a leucitului — Friedel (fig. 20) sau cea a granaților calcici,

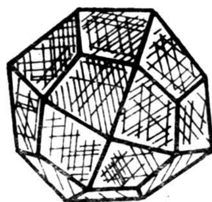


Fig. 20. Macla mimetică a leucitului (imagine macroscopică).

studiată de Mallard. Descrieri detaliate ale maclelor mimetice au fost date de Kissling (1967) (fig. 21) pentru granații de la Ocna de Fier și Constantinescu (1976) pentru granații de la Sasca Montană.

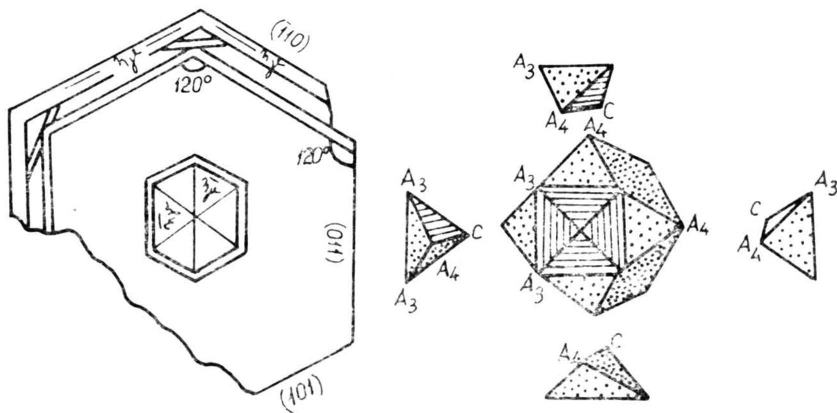


Fig. 21. Macla mimetică la granați calcici. (macle de granați de la Ocna de Fier după Al. Kissling, 1967).

2.2.1.3. Concreșteri cu forme neregulate

Aspectele morfologice descrise în cadrul acestui capitol s-au referit în cea mai mare parte la forme asemănătoare celor ideale cristale idiomorfe dezvoltate mai mult sau mai puțin liber în geode sau druze [5]. În

[5] geodele („geodes", înseamnă pămîntos în limba greacă) și druzele (druze în limba germană) sînt spații libere existente în masa rocilor magmatice sau în umplutura filoanelor hidrotermale și alpine, tapisate cu cristale.

majoritatea cazurilor însă mineralele formează agregate granulare fără forme proprii (xenomorfe) denumite fanerocristaline dacă mineralele pot fi distinse cu ochiul liber și micro sau criptocristaline dacă componentele pot fi sesizate doar la microscop.

De multe ori însă agregatele microcristaline pot prezenta și ele aspecte morfologice caracteristice și definitorii pentru anumite specii minerale cum sînt formațiunile stalactitice și stalagmitice de calcit, agregatele mamelonare de goethit, lepidocrocit, siderit formațiunile reniforme de malachit, azurit, smitsonit, etc. Aceste aspecte iau naștere prin cristalizarea substanțelor coloidale și formațiunile rezultate pot fi caracterizate prin alternanța unor sectoare cu grad diferit de cristalizare sau cu colorație diferită (fig. 22). Unele varietăți spectaculoase de opal sau calcedonie

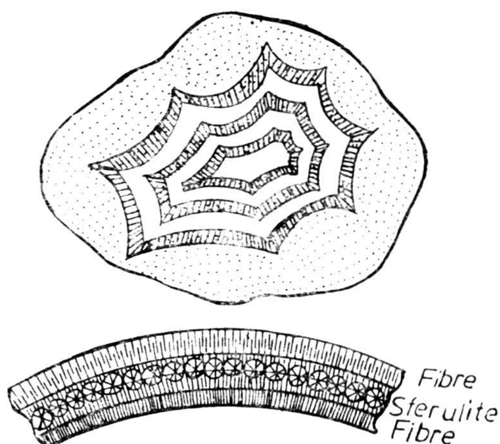


Fig. 22. Cristalizări ale substanțelor coloidale — depuneri ritmice.

cunoscute sub numele de agat sau onix cu inele diferit colorate s-au format după cum a arătat Liesegang încă din 1898 prin precipitarea ritmică a unei soluții cristaloide colorate conținînd de pildă hematit în masa gelului de silice.

2.2.2. Concreșteri aparținînd unor specii diferite de minerale

2.2.2.1. Concreșteri epitaxiale

Prin epitaxie se înțelege asocierea unor specii de minerale diferite condiționată de dispunerea paralelă a unor elemente de simetrie ale unui mineral față de elementele de simetrie ale altui mineral cristalizat în altă clasă sau sistem de simetrie. Pentru ca fenomenul de epitaxie să se realizeze trebuie ca structura planelor reticulare ce se suprapun prin concreștere să fie analogă iar constantele reticulare ale mineralelor concrescute să fie asemănătoare.

Dintre exemplele cele mai cunoscute de epitaxie amintim concreşterile regulate ale calcitului trigonal şi salpetrului de Na trigonal după feţele de romboedru paralele ; ale albitului cu simetrie triclinică şi ortozei cu simetrie monoclinică după faţa (110) (fig. 23) ale staurolitului rombic pe faţa (100) a distenului triclinic (fig. 24) ale rutilului şi oligistului (fig. 25) şi piritei şi galenei (fig. 26) ; interesante aspecte epitaxiale au fost descrise de Popescu (1976) la piritele de la Bălan.

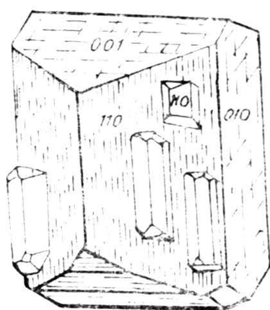


Fig. 23. Concreşteri epitaxiale albit pe faţa (100) a ortozei.

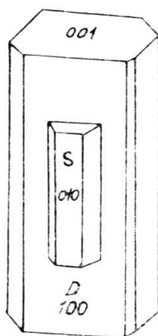


Fig. 24. Concreşteri epitaxiale staurolit (notat S) pe faţa (100) a distenului (notat cu D).

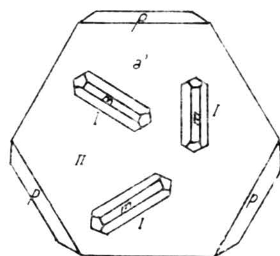


Fig. 25. Concreşteri epitaxiale rutil şi oligist.

Unii autori (Codarcea, 1965) consideră drept concreşteri epitaxiale şi acele de rutil (sagenit) dispuse după trei direcţii care fac un unghi de 60° în biotit (fig. 27) în acest caz este vorba de un fenomen de exsoluţie (dezamestec) al bioxidului de titan inclus iniţial în reţeaua biotitului de

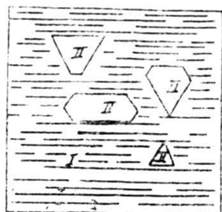


Fig. 26. Concreşteri epitaxiale pirită şi galenă.

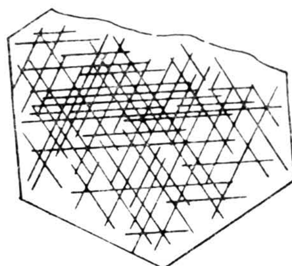


Fig. 27. Ace de rutil (sagenit) pe faţa (001) de biotit.

origine magmatică. Aspecte asemănătoare de dispunere orientată au fost întîlnite şi în cazul dezamestecurilor de bornit sau de cubanit în calcopirită (Constantinescu, Udubaşa — 1982). Alte exemple : hematit-ilme-

nit, magnetit-ilmenit, magnetit-hematit, hematit-rutil, cuarț-rutil, calcit-aragonit, zircon-xenotim, piroxen-amfibol, augit-biotit.

2.2.2.2. Concreșteri pseudosferolitice

Din punct de vedere al formei exterioare și structurii interne prezintă aspecte asemănătoare cu cele descrise anterior la sferolitele sensu strictu, distincția fiind marcată de coexistența în perimetrul lor a mai multor specii de minerale. În funcție de modul de prezentare, mineralele componente și ambianță geologică au fost separate (Rosenbuch, Vogt) mai multe tipuri :

— *variolite* — concreșteri radiare de feldspați, plagioclazi și augit în roci diabazice ;

— *felsosferite* — sferele cu structură radiară constituite dintr-un amestec fin granular de feldspat alcalin și cuarț în proporții eutectice în roci efusive acide (riolite, porfire cuarțifere) ;

— *litofize* — sferolite constituite din cuarț-tridimit, agat, hematit în formă de sticlă de ceas cu pereți concavi, formate prin procese de degazeificare ritmică în roci vulcanice vitroase de tipul liparitelor ;

— *chondre* — sferolite cu structură radiar fibroasă centrală sau excentrică constituite din olivină și bronzit, dispuse în masa meteoriților litici (fig. 28).

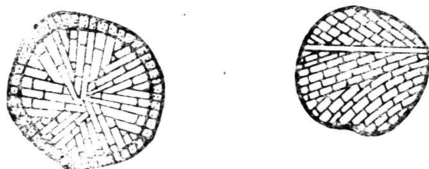


Fig. 28. Chondre.

2.2.3. Alte aspecte legate de morfologia mineralelor

O situație interesantă și care nu rareori se poate întîlni în natură este dată de înlocuirea unui mineral printr-un alt mineral cu menținerea formei primului mineral. Acest fenomen este cunoscut sub numele de pseudomorfism și după cum schimbarea fazei mineralogice implică sau nu o modificare de chimism sau numai o schimbare a structurii se disting noțiunile de pseudomorfism sensu strictu și de paramorfism.

2.2.3.1. Paramorfismul mineralelor

Paramorfismul apare cînd are loc o transformare polimorfică într-un cristal bine constituit. Exemplele cunoscute sînt cristalele de calcit care prezintă fețe caracteristice pentru aragonit indicînd formarea calcitului, din aragonit cu preluarea simetriei exterioare a acestuia. Un caz ase-

mănător priveşte cristalele de cuarţ α cu forme de cristal de cuarţ β din unele roci vulcanice. Cazul particular al maclelor mimetice în care un agregat de lamele de leucit tetragonal menţine forma leucitului cubic de temperatură înaltă sau cel asemănător al boracitului este inclus de asemenea de Friedel (1964) în cadrul fenomenului de paramorfism.

2.2.3.2. **Pseudomorfismul mineralelor**

Pseudomorfismul presupune o înlocuire parţială sau totală a mineralului primar care poate implica cîştig sau pierdere de material.

Astfel, formarea cristalelor de Cu nativ care preiau aspectul cristalelor de cuprit (Cu_2O) implică o pierdere de ioni O^{2-} iar formarea pseudemorfozelor de gips $Ca(So_4) \cdot 2H_2O$ după anhidrit $Ca(SO_4)$ un cîştig de H_2O. Apariţia goethitului $FeO(OH)$ cu aspect de pirită solicită un schimb mai complex cu înlocuirea ionilor de S^{2-} cu ioni de O^{2-} şi OH^- iar cuarţul cu aspect de calcit ($CaCO_3$) presupune o înlocuire completă a $CaCO_3$ prin SiO_2.

Se cunosc şi situaţii mai deosebite cînd fazele mineralogice înlocuiesc material organic cu conservarea perfectă a formei acestora ca în cazul lemnelor silicifiate în care celuloza este înlocuită total prin SiO_2 sau al fosilelor pseudomorfozate de minerale silicate şi sulfuri metalice citate de Mîrza (1978) în skarnele de la Ocna de Fier.

3. **PROPRIETĂŢI LEGATE DE COEZIUNE**

Proprietăţile incluse în această grupă [6] decurg din relaţiile de coeziune existente în masa mediilor minerale. Coeziunea reprezintă rezultanta forţelor de atracţie şi de respingere dintre particulele materiale care constituie structura reticulară a mineralelor şi ea acţionează ca o forţă prin care aceste particule tind să-şi păstreze distanţele reciproce dintre ele.

La corpurile lichide sau solide amorfe, caracterizate prin omogenitate statistică, coeziunea prezintă aceeaşi intensitate în toate direcţiile, ele avînd o comportare izotropă.

La corpurile solide cristalizate coeziunea variază în mărime cu direcţia, în mod discontinuu, cu valori maxime şi minime în direcţii învecinate şi cu aceeaşi valoare în direcţii paralele.

Sub influenţa unor acţiuni mecanice unilaterale care se exercită într-un singur sens cum sînt presiunea, lovirea, tracţiunea orientată, îndoirea, torsinea, se produc în reţeaua mineralelor cristalizate schimbări neomogene inegale care se traduc prin apariţia unor deformaţii temporare sau definitive. Aceste schimbări sînt reprezentate printr-o serie de proprietăţi fizice bivectoriale cum sînt duritatea, clivajul elasticitatea, plasticitatea a căror simetrie este inferioară unui elipsoid cu trei axe.

---

[6] Aceste proprietăţi au fost descrise de o serie de autori sub numele de proprietăţi mecanice.

3.1. DURITATEA

Prin duritatea mineralelor înțelegem gradul de rezistență pe care acestea îl opun unei acțiuni mecanice exterioare. Deși duritatea este o proprietate importantă pentru caracterizarea mineralelor și poate servi în bună măsură la diagnoza acestora, noțiunea de duritate nu a fost încă precis definită iar cercetările de detaliu au demonstrat că diferitele metode folosite în laborator pentru evidențierea sau măsurarea ei se referă de fapt la fenomene fizice de natură diferită.

3.1.1. Principalele tipuri de durități

Principalele tipuri de durități, în funcție de specificul acțiunii exercitate asupra mineralelor sînt grupate în mai multe categorii de durități : la penetrație, sfredelire, zgîriere sau șlefuire.

3.1.1.1. Duritatea la penetrație

Duritatea la penetrație reprezintă rezistența pe care o opun mineralele la pătrunderea unui penetrant de diferite forme atunci cînd asupra penetratului se exercită o forță exterioară care acționează prin presiune. Se cunosc mai multe sisteme de determinare a durității la penetrație. Cele mai cunoscute sînt : Vickers, Brinell și Rockwell. De importanță deosebită este metoda Vickers, deoarece ea poate fi aplicată în mineralogie pentru a se determina duritatea mineralelor chiar la dimensiuni microscopice în scopul de a obține unele date necesare identificării mineralului.

3.1.1.2. Duritatea la sfredelire

În acest caz duritatea se determină prin intermediul unui sfredel care acționează cu o turație constantă pentru a face găuri de anumit diametru și anumită adîncime. Și în această metodă introdusă în practica mineralogică de Pfaff și Jäggar ca și în cele care vor fi descrise în continuare, pentru a se putea obține valori mai reale și comparabile este necesar a se respecta condițiile experimentale. Ca mineral etalon s-a ales corindonul, folosind ca măsură evaluată, valoarea de 1000.

3.1.1.3. Duritatea la zgîriere

Pentru determinarea durității unui mineral în cele mai multe laboratoare se recurge la o metodă simplă care constă în zgîrierea acestuia cu ajutorul altui mineral, urmărind ca diferența de duritate să se aprecieze pe baza unei scări de duritate întocmită de mineralogul F. Mohs în 1812[7].

Scara lui Mohs cuprinde 10 minerale etalon, selecționate după criteriul frecvenței lor în natură sau a caracterului deosebit de accentuat al durității

[7] Această scară a fost completată ulterior de Breithaupt la 12 trepte de duritate prin intercalarea biotitului între gips și calcit și a amfibolului între fluorină și apatit.

lor și înseriate în ordinea crescîndă a durității : talc, gips, calcit, fluorină, apatit, ortoză, cuarț, topaz, corindon, diamant.

Gradele de duritate sînt arbitrare. Creșterea durității nereprezentînd o funcție liniară, diferențele de duritate dintre două grade succesive sînt inegale. Duritatea reală a termenilor din scara lui Mohs corespunde următorului ordin de mărire 1 talc (1), 2. gips (41 1/2), 3. calcit (148 1/2), 4. fluorină (165), 5. apatit (214 1/2), 6. ortoză (1221), 7. cuarț (3960), 8. topaz (5775), 9. corindon (33.000), 10. diamant (4.620.460). Compararea valorilor obținute prin diferite metode de determinare a durității pentru numerele standard din scara lui Mohs este redată în figura 29.

Cu toate aceste limitări scara lui Mohs este totuși utilă deoarece cele mai multe minerale prezintă deosebiri de duritate remarcabile și se repartizează aproximativ egal în lungul scării de duritate. Astfel oxizii, hidroxizii și silicații se repartizează în domeniul valorilor 6—8, carbonații, sulfații, fosfații, sulfurile au duritate între 3—5 iar în partea inferioară a scării durității se plasează mineralele solubile în apă (halogenuri). În acest mod prin folosirea scării lui Mohs, investigațiile efectuate în determinările de minerale pot fi mult simplificate.

O altă metodă de determinare a durității prin zgîriere este metoda sclerometrului. Sclerometrul (skleros = tare, dur, metron = măsurător) conceput de A. Seebeck în 1839 prezintă un braț de pîrghie cu un șurub reglabil și un al doilea braț asociat cu un disc pentru greutăți de care este fixat un vîrf ascuțit de oțel sau diamant (fig. nr. 30). Cu un astfel

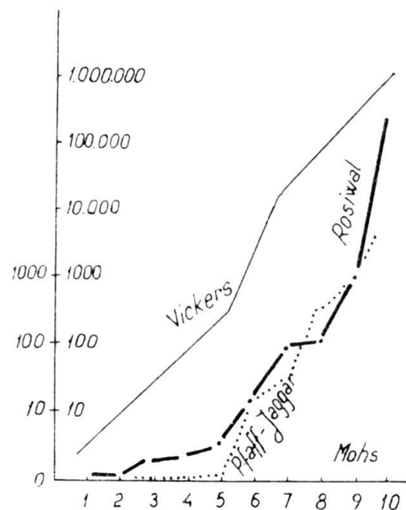


Fig. 29. Scara de durități după diferite metode.

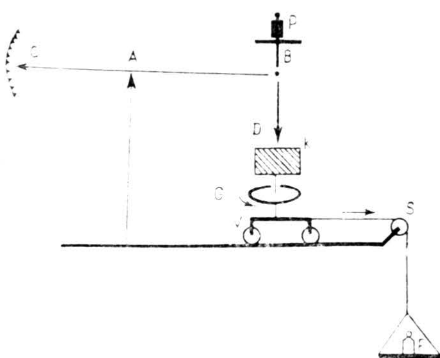


Fig. 30. Schema sclerometrului.

de sclerometru se poate determina mărimea durității exprimată cu ajutorul diferitelor greutăți folosite. De asemenea prin variația greutăților la diferite direcții din planul unei fețe de cristal se pot măsura valorile

durităţilor în toate direcţiile cristalografice ale unor fețe de cristal. Prin reprezentarea grafică a măsurătorilor efectuate se obţin trasee caracteristice numite curbe de durităţi care exprimă variaţia și deci dependenţa durităţii faţă de direcţia cristalografică. Aceste curbe (fig. nr. 31) reproduc simetria feţei supuse analizei deoarece variaţia durităţii este aceeași în direcţii echivalente din planul unei feţe.

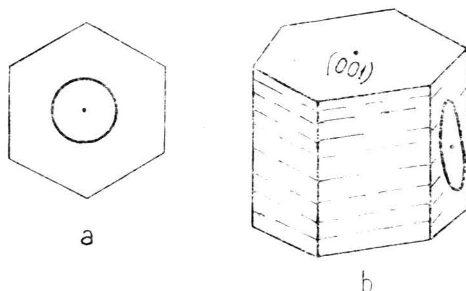


Fig. 31. Curbele de egală duritate la muscovit : a) pe fața (001) ; b) pe fața (010).

3.1.1.4. **Duritatea la șlefuire**

Acest tip de duritate se obţine printr-o metodă propusă de Rosiwal care constă în șlefuirea cu un abraziv pînă la tocirea abrazivului. Prin cîntărirea mineralului înainte și după șlefuire se determină pierderea în greutate și valoarea părţii şlefuite (pierderea de volum suferită). Inversul acestei valori este duritatea relativă a mineralului. Determinările efectuate prin metoda șlefuirii sînt afectate de numeroase variații provocate de o serie întreagă de factori ca presiunea aplicată asupra mineralului în timpul șlefuirii, durata operaţiei, viteza de frecare. Erni și Holmquist au căutat să amelioreze metoda standardizînd diferitele elemente ale operaţiunii.

3.1.2. **Relaţia dintre duritate și structura cristalină a mineralelor**

Prin compararea diferitelor valori relative ale durităţii s-a constatat că raportul durităţii relative este 1:1 în cazul feţelor echivalente de la cristalele acelorași specii minerale și diferă la feţele neechivalente sau cu orientare cristalografică diferită. Astfel distenul triclinic prezintă o anizotropie a durităţii la zgîriere puternic evidenţiată prin variaţia ei pe faţa (100) unde duritatea în scara lui Mohs este 4,5 în direcţia (001) și 6,5 în direcţia (010) în timp ce pe faţa (010) valoarea medie a durităţii este 7.

La cristalele trigonale-trepezoedrice de cuarț valorile cele mai mari ale durităţii relative apar pe faţa de pinacoid bazal (0001), valorile intermediare pe feţele de prismă ($10\bar{1}0$) iar valorile cele mai scăzute pe feţele de romboedru ($10\bar{1}1$).

La cristalele de adular valorile durităţii sînt mai mari pe feţele (100), intermediare pe feţele (010) și mai mici pe feţele (001).

Variația durității în diferitele direcții ale aceleiași fețe este sugestiv evidențiată de curbele de duritate obținute pentru cristalele cubice de halit (NaCl) și de fluorină (CaF_2) în planul fețelor (100) și (111) la calcit în planele fețelor (10$\bar{1}$1) și la cristalele rombice de baritină ($BaSO_4$) în planul fețelor (001) și (110) (fig. 32, 33).

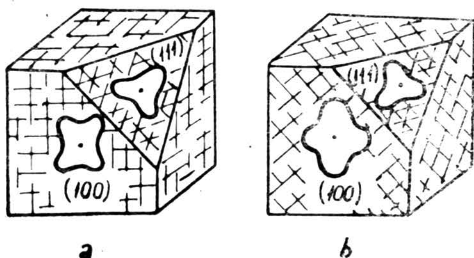


Fig. 32. Variația durității : a) halit pe fața (100) și pe fața (111) Clivaj după (100) ; b) fluorină pe fața (100) și pe fața (111) Clivaj după (111).

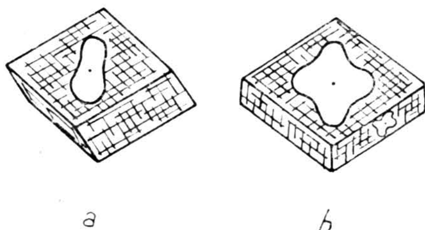


Fig. 33. Curbe de durități la cristale de calcit pe fața de romboedru (a) și la cristalele rombice de baritină (b).

Alura și orientarea curbelor de duritate evidențiază și interdependența dintre duritatea mineralului și clivaj. Astfel duritatea este minimă în direcțiile paralele cu planul de clivaj și maximă în direcțiile perpendiculare pe planul fețelor de clivaj (fig. nr. 34c).

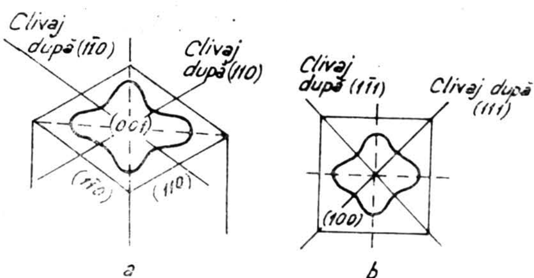


Fig. 34. Dependența durității în raport de direcțiile de clivaj la baritină (a) fluorină (b) și de sensul sgârierii (c)

Pe o față perpendiculară, pe clivaj se observă că duritatea este mai mare în direcția perpendiculară pe urma clivajului și mai mică de-a lungul clivajului, fiind însă echivalentă în cele două sensuri ale aceleiași direcții (fig. nr. 35). Variația durității în corelație cu direcțiile de clivaj la piroxeni este prezentată în fig. nr. 36.

Indiferent de metoda prin care se determină duritatea (prin zgîriere, șlefuire) s-a observat un paralelism între duritatea mineralelor și densitatea lor. La mineralele care pot cristaliza în forme diferite, modificația cu cel mai mic volum molecular (deci cu densitatea mai mare și cu structura internă mai compactă) este mai dură. Astfel duritatea pe scara

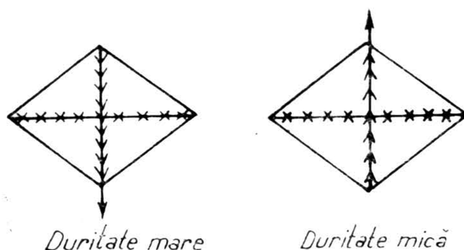


Fig. 35. Polaritatea durității în planul fețelor de romboedru $(10\bar{1}1)$ la cristalul de calcit.

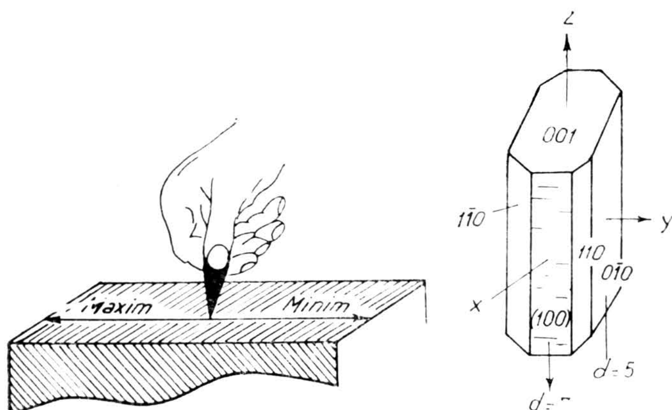


Fig. 36. Dependența durității în raport de clivaj la piroxeni.

lui Mohs a calcitului (G=2,77) este 3 iar duritatea aragonitului (G=2,94) este 4. La fel și în cazul modificațiilor polimorfe ale bioxidului de siliciu ; cuarțul cu G = 2,65, are duritatea 7 iar tridimitul cu G = 2,26 are duritatea $6^1/_2$.

Prin compararea unei serii de date empirice se poate constata o strînsă legătură între distanța dintre planele reticulare și valența elementelor pe de o parte și variația durității pe de altă parte. Ca atare, la o serie de combinații cu același tip structural de exemplu cu structura cubică centrată pe fețe, la care echidistanța planelor reticulare (100) este apropiată, duritatea variază cu valența cationului și anume crește odată cu creșterea valenței.

Formula chimică	NaF	MgO	SCN	TiC
Valența cationului	1	2	3	4
Echidistanța în A°	2,30	2,10	2,23	2,23
Duritatea în scara Mohs	3,20	6,50	7,80	8,90

La combinațiile de același tip și cu cationi în rețea de aceeași valență, duritatea este mai mică cînd echidistanța planelor reticulară este mai mare.

Formula chimică	NaF	NaCl
Valența	1	1
Echidistanța în A°	2,31	2,80
Duritatea în scara Mohs	3,20	2,50

Și în cazurile compușilor de tip AX izotipi cu NaCl, corelația arată că duritatea medie de zgîriere scade o dată cu creșterea distanțelor planelor reticulare pentru diferiți compuși (tabelul 2).

Duritatea variază în funcție de tipurile de rețea, ionică, atomică, metalică, moleculară, etc. și după cum o rețea este homodesmică sau heterodesmică. Dacă analizăm din acest punct de vedere, mineralele etalon din scara lui Mohs, sesizăm că acestea sînt reprezentate prin următoarele tipuri de rețea :

— talc, gips, calcit — rețea planară
— fluorină, apatit — rețea ionică heteropolară
— ortoză, cuarț — rețea tetraedrică tridimensională
— topaz — rețea cu legături mixte, ionice și covalente
— corindon, diamant — rețea cu legături covalente

Se observă o creștere progresivă a durității de la legăturile intrareticulare heterodesmice la legăturile ionice izodesmice și apoi la cele covalente care sînt cele mai solide.

Tabelul Nr. 2

		Mg	Ca	Sr	Ba
O	A — X A°	2,10	2,50	2,57	2,77
	H (Mohs)	6,50	4,50	3,50	3,30
S	A — X A°	2,59	2,84	3,00	3,18
	H (Mohs)	4,50—5,00	4,00	3,30	3,00
Se	A — X A°	2,74	2,96	3,12	3,31
	H (Mohs)	3,50	3,20	2,90	2,70
Te	A — X A°	—	3,17	3,32	3,49
	H (Mohs)	—	2,90	2,80	2,60

3.1.3. Consecințele diferențierii mineralelor prin duritate

Diferențele de duritate pot explica comportarea mineralelor în unele procele petrogenetice. Astfel, în procesele de formare a rocilor sedimentare

detritice, s-a observat că mineralele dure pot forma acumulări care uneori prezintă importanță economică, constituind zăcăminte detritice (diamant, casiterit, topaz, safir, rubin, zircon, crisoberil). Majoritatea acumulărilor de pietre prețioase s-au constituit în cadrul unor astfel de tipuri genetice.

În procesele de formare a rocilor metamorfice gradul de dezvoltare al cristalelor și posibilitatea de a-și constitui forme proprii depind de forța de cristalizare a mineralului. S-a demonstrat că ea este funcție de structura cristalului. Întrucît însă, aceasta este mai dificil de cunoscut, s-a remarcat relația dintre forța de cristalizare și duritatea mineralelor; mineralele cu duritate mare au și o forță de cristalizare mare. Așa de pildă granații care au duritate mare prezintă conture euhedrale spre deosebire de micele subhedrale care mulează conturul idioblastelor de granat.

Cunoașterea durității mineralelor prezintă și importanță practică atît în determinarea mineralelor pe baza valorilor durității lor (tabelul 3) cît și într-o serie de operațiuni tehnologice cum ar fi șlefuirea pietrelor prețioase și semiprețioase sau la orientarea diamantelor în coroanele de foraj. Practica a demonstrat că unele cristale de diamant sînt foarte rezistente iar această rezistență depinde de orientarea cristalului. La diamante duritatea cea mai mare corespunde fețelor de octaedru (111) care conform structurii au cea mai mare densitate reticulară. Fețelor (110) le corespund valori intermediare iar fețelor (001) le corespund valorile cele mai mici. Prin folosirea unor cristale de diamant cu orientarea corectă și anume cu axul [111] puțin înclinat față de direcția de forare și axul de rotire, consumul scade de la 0,422 karate pe metru forat în cazul coroanelor cu cristale neorientate, la 0,254 karate pe metru forat în cazul coroanelor cu cristale orientate. Aceasta conduce și la o scădere considerabilă a contravalorii uzurii coroanei de foraj.

Tabelul 3

Duritatea (Mohs) mineralelor

	Duritatea (Mohs)	Denumirea mineralului		Duritatea (Mohs)	Denumirea mineralului
1	1	Talc	17	2—2$^1/_2$	Torbernit
2	1—2	Grafit	18	2—2$^1/_2$	Clorit
3	1—1$^1/_2$	Molibdenit	19	2$^1/_2$	Galenă
4	1$^1/_2$—2	Covelină	20	2$^1/_2$	Pirargirit
5	1$^1/_2$—2	Realgar	21	2$^1/_2$	Halit
6	1$^1/_2$—2	Auripigment	22	2$^1/_2$	Brucit
7	1$^1/_2$—2	Vivianit	23	2$^1/_2$—3	Aur
8	1$^1/_2$—2$^1/_2$	Sulf	24	2$^1/_2$—3	Argint
9	1$^1/_2$—2$^1/_2$	Eritrină	25	2$^1/_2$—3	Cupru
10	2	Stibină	26	2$^1/_2$—3	Bournonit
11	2	Gips	27	2$^1/_2$—3	Calcozină
12	2—2$^1/_2$	Proustit	28	2$^1/_2$—3	Anglezit
13	2—2$^1/_2$	Cinabru	29	2$^1/_2$	Crocoit
14	2—2$^1/_2$	Argentit	30	2$^1/_2$—3	Vanadinit
15	2—2$^1/_2$	Bismut	31	2$^1/_2$—3	Wulfenit
16	2—2$^1/_2$	Autunit	32	2$^1/_2$—3	Biotit

	Duritatea (Mohs)	Denumirea mineralului		Duritatea (Mohs)	Denumirea mineralului
33	2½—3	Lepidolit	89	4½—5	Scheelit
34	2½—4	Muscovit	90	4½—5	Apofilit
35	2½—5	Serpentină	91	4½—6½	Disten
36	3	Enargit	92	5	Apatit
37	3	Bornit	93	5	Dioptaz
38	3	Ceruzit	94	5	Analcit
39	3	Olivină	95	5—5½	Goethit
40	3—3¼	Calcit	96	5—5½	Monazit
41	3—3½	Stibină	97	5—5½	Lazurit
42	3—3½	Millerit	98	5—6	Ilmenit
43	3—3½	Witherit	99	5—6	Uraninit
44	3—3½	Baritină	100	5—6	Actinot
45	3—3½	Celestină	101	5—6	Tremolit
46	3—4	Heulandit	102	5½	Cobaltină
47	3—4½	Tetraedrit	103	5½	Löllingit
48	3½	Arsen	104	5½	Datolit
49	3½	Stronţianit	105	5½	Willemit
50	3½—4	Blendă	106	5½—5	Arsenopirită
51	3½—4	Calcopirită	107	5½—6	Skutterudit
52	3½—4	Wurtzit	108	5½—6	Lazulit
53	3½—4	Cuprit	109	5½—6	Natrolit
54	3½—4	Siderit	110	5½—6	Leucit
55	3½—4	Rodocrozit	111	5½—6½	Opal
56	3½—4	Dolomit	112	6	Magnetit
57	6—6½	Benitoit	113	6	Ortoză
58	6—7	Casiterit	114	6	Albit
59	6—7	Zircon	115	6	Nefelin
60	6½	Hematit	116	6	Sodalit
61	6½	Microclin	117	6	Scapolit
62	6½	Jadeit	118	6	Hornblendă
63	6½	Vezuvian	119	6	Diopsid
64	6½	Andradit	120	6	Rodonit
65	6½—7	Prehnit	121	6	
66	6½—7	Diaspor	122	6	
67	6½—7	Axinit	123	6	Olivină
68	6½—7½	Spodumen	124	6—6½	Sfen
69	7	Cuarţ	125	6—6½	Marcasită
70	7	Cordierit	126	6—6½	Pirită
71	7	Danburit	127	6—6½	Columbit
72	7	Epidot	128	6—6½	Tantalit
73	3½—4	Malachit	129	6—6½	Rutil
74	3½—4	Azurit	130	7	Piroluzit
75	3½—4	Wavellit	131	7	Clinozoizit
76	3½—4	Piromorfit	132	7	Staurolit
77	3½—4½	Pirotină	133	7	Grossular
78	4	Manganit	134	7¼	Pirop
79	4	Fluorină	135	7¼	Spessartin
80	4	Aragonit	136	7½	Andaluzit
81	4	Chabazit	137	7½	Turmalină
82	4	Stibină	138	7½	Almandin
83	4—4½	Platină	139	7½—8	Fenacit
84	4—4½	Smithsonit	140	8	Spinel
85	4—4½	Wolframit	141	8	Topaz
86	4½	Colemanit	142	8	Beril
87	4½	Hemimorfit	143	8½	Crisoberil
88	4½	Harmoton	144	9	Corindon
			145	10	Diamant

3.2. CLIVAJUL ŞI SPĂRTURA

Clivajul este o proprietate fizică caracteristică mineralelor cristalizate, care constă în divizarea, după suprafeţe mai mult sau mai puţin plane, atunci cînd sînt solicitate la apăsare sau lovire după o direcţie perpendiculară pe o direcţie de coeziune minimă. Această proprietate a mediilor cristalizate este deosebit de importantă, deoarece ea se manifestă pe orice fragment de mineral chiar dacă acesta este lipsit de formă cristalografică şi nu depinde de condiţiile în care s-a realizat cristalizarea.

Definitoriu pentru clivaj este şi faptul că desfacerea se produce întotdeauna după aceeaşi direcţie pentru acelaşi mineral. Planul de clivaj nu trebuie confundat cu planul de separaţie, care la un mineral poate apare doar ca un aspect local în timp ce planul de clivaj se manifestă ca un fenomen constant pe întreaga suprafaţă a mineralului.

3.2.1. Caracteristicile clivajului

Calitatea clivajului depinde de particularităţile specifice coeziunei şi anume discontinuitatea şi variaţia ei în funcţie de direcţie. De aceea la stabilirea calităţii se iau în considerare fie liniile de clivaj (drepte, întrerupte, deviate, etc.) obţinute în momentul spargerii, fie natura suprafeţei de clivaj (netedă sau mai puţin netedă).

La unele minerale clivajul se obţine uşor la o lovire întîmplătoare, fără existenţa unei presiuni de lungă durată pe o anumită direcţie, de exemplu la calcit (1011) sau la mice (001). Acest tip de clivaj este prezent la acele minerale la care se observă deosebiri importante în valoarea coeziunii după direcţiuni diferite. Într-un cristal din punct de vedere al coeziunii pot exista mai multe direcţii de minimum şi de maximum care pot fi clasificate după importanţa lor în relative şi absolute.

Pentru cele mai frecvente cazuri planele de clivaj se obţin relativ uşor, pe suprafeţe largi (exemple : mice, calcit, gips, etc.). Planele de clivaj sînt netede mai puţin netede sau complet neregulate, mici ca întindere şi orientate paralel cu planul caracteristic de clivaj, urmărind particularităţile specifice coeziunii. Deseori în cazurile de imperfecţiune a suprafeţei de clivaj, se practică sistemul de a se lua în considerare liniile drepte create în timpul spargerii şi care tind să se orienteze după anumite direcţii cristalografice. În cazurile în care aceste linii drepte sînt apropiate între ele pot determina forme caracteristice de spargere, cu suprafeţe cilindrice, concave, convexe, etc. De cele mai multe ori linia de clivaj este determinată de intersecţia a două plane de clivaj perfecte sau a două plane inperfecte. La majoritatea cristalelor vom identifica un clivaj (plan sau linii) obţinut uşor sau mai puţin uşor cu suprafeţe netede sau mai puţin netede. Există însă şi cazuri cînd clivajul nu se observă decît în condiţii speciale, la tăiere în lame subţiri sau în procesul de încălzire sau răcire bruscă (ex. cuarţ). În mod normal un fragment de cuarţ supus acţiunii de sfărîmare produce o spărtură concoidală analoagă substanţelor amorfe (sticla).

Unele specii de cristale clivează după o singură față, (cristalele de mică monoclinice) alte specii minerale clivează după două sau mai multe fețe sau direcții neechivalente (cristalele monoclinice și triclinice de feldspați). La gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ monoclinic remarcăm un clivaj perfect după (010). În acest plan de clivaj există și două clivaje liniare slabe numite : clivaj sticlos după (100) cu aspect ușor concoidal, orientarea fiind paralelă cu axul „c" [001] și clivaj fibros după (001) paralel cu axul „a" [100]. Un alt exemplu, antofilitul $(Mg,Fe^{2+})_7$ $[Si_4O_{11}]_2$ $(OH,F)_2$ rombic arată un clivaj perfect (210) ușor paralel cu direcția de alungire a cristalului și două clivaje liniare slabe (010) și (100), asemănătoare clivajului fibros al gipsului.

O imagine corectă asupra cauzelor care determină apariția unui anumit tip de clivaj la un mineral poate fi conturată plecînd de la particularitățile structurii sale cristaline ; studiile efectuate în direcția menționată deși nu au elucidat complet problema clivajului au arătat totuși influența forțelor de legătură dintre particule și modul de orientare a acestor forțe în rețea.

Planele de clivaj sînt plane reticulare de maximă densitate și deci cu cele mai mari valori interplane, în timp ce liniile de clivaj reprezintă șiruri reticulare cu densitate maximă și parametrii cei mai mici în cadrul aceleași rețele. Deci în același cristal tipurile diferite de clivaj sînt determinate de planele din rețea care arată densități reticulare diferite, calitatea clivajului variind în ordinea descrescătoare a densității reticulare. Planele cu densitatea cea mai ridicată prezintă ochiuri reticulare foarte mici, de aici distanțe relativ mari între două astfel de plane, și deci o slabă coeziune interplane și o coeziune ridicată în planul reticular și în planele perpendiculare pe suprafețele de clivaj. Nu totdeauna însă planul cu densitatea reticulară cea mai ridicată reprezintă și suprafața de clivaj a cristalului. Nu putem afirma, deci, că singurul factor care impune prezența clivajului este tipul de plan reticular și trebuie să acceptăm că o influență remarcabilă revine și modului în care este distribuită materia, deci modului de constituire a motivului rețelei.

La blendă echidistanțele cele mai mari dintre plane se află după fețele de tip octaedric (111) și sînt egale cu $a/\sqrt{3}$; a fiind parametrul muchiei cubice și reprezentînd echidistanța dintre două plane reticulare succesive constituite din Zn. Distanța dintre un plan cu Zn și un plan cu S este de $1/4\ a/\sqrt{3}$ și $3/4\ a/\sqrt{3} = 0{,}433a$, adică intervalul cel mai mare interplane. Luînd în discuție această valoare ar urma ca la blendă să asistăm la un clivaj perfect după direcția acestui plan, respectiv după fața de octaedru (111). În realitate la blendă remarcăm șase clivaje perfecte după fețele de dodecaedrii romboidali unde planele sînt constituite din atomi de Zn și S, iar echidistanțele sînt egale cu $a/2\sqrt{2} = 0{,}354a$. Pentru a putea explica această situație trebuie să luăm în discuție constituția chimică a blendei. Coeziunea cristalină a edificiului reticular al blendei este dată de tipul de legătură Zn^{2+} și S^{2-}, iar forța de coeziune acționează în direcția

în care se află atomii de Zn și de S astfel că se iau în calcul distanțele cele mai apropiate dintre particulele de-a-lungul axului A^3 din rețeaua cubică. În rețeaua cubică a blendei fiecare ion de Zn este înconjurat tetraedric de 4 ioni de S și invers fiecare ion de S este înconjurat tetraedric de 4 ioni de Zn. În felul acesta planul (011) de dodecaedru romboidal are particularitatea de a conține toate cele patru forțe de legătură în timp ce planele (111) numai una din cele patru forțe. Coeziunea cea mai scăzută va apare deci între planele paralele cu fața de docaedru.

În sarea gemă (halit) ar trebui, de asemenea, la prima vedere, să asistăm la un clivaj perfect după fața de octaedru. În fapt, clivajul este cubic. Distribuția materiei în rețeaua NaCl arată că fiecare ion de Na este înconjurat de 6 ioni de Cl și invers, iar liniile de legătură spre cei 6 ioni vecini sînt paralele cu muchiile de cub. De aceea fața de cub (001) joacă același rol ca și fața (011) de la blendă în care întîlnim 4 sau 6 linii de forță spre deosebire de fața de octaedru unde întîlnim numai una respectiv două din aceste forțe.

Diamantul prezintă o structură reticulară de tipul blendei unde locurile Zn și S sînt înlocuite prin atomi de C ; prin asemănare ar trebui ca diamantul să indice ca și la blendă un clivaj după (011). În realitate la diamant clivajul este după fața de octaedru fapt impus probabil de tipul de legătură dintre atomii de C, care este de altă natură decît legăturile heteropolare prezente la blendă. Nici acest factor însă, modul de legătură, nu trebuie absolutizat, deoarece, există compuși heteropolari care nu se comportă conform regulei stabilite la blendă. Astfel fluorina compus heteropolar și cu structură foarte apropiată de a blendei (pe fiecare muchie de cub și în centrul fețelor apar ioni de Ca^{2+}, iar în centrul celor 8 cuburi mici la distanța $^a/2$ apar ioni de F^{1-}) nu prezintă același tip de clivaj cu blenda deși direcțiile forțelor de legătură între Ca^{2-} și F^{1-} sînt aceleași ca și în cazul blendei. Aici clivajele sînt de tip octaedric ca și la diamant.

Rezultă din aceste exemplificări că sînt mai mulți factori care influențează clivajul ; densitatea reticulară, echidistanțele dintre plane, tipurile de legături dintre particulele constitutive. Suprafața cea mai bună de clivaj este influențată predominant de densitatea reticulară, apoi de echidistanțele stabilite și în final de tipul de legătură dintre particule, deci mai precis de direcțiile de forțe existente între atomii sau ionii vecini.

3.2.2. **Principalele tipuri de clivaj și spărtură**

În practică este important să deosebim acele tipuri de clivaj care ne pot ajuta la recunoașterea mineralelor. Acestea pot fi clasificate :

a) după direcțiile de minimă coeziune în forma cristalografică (fig. 37, 38).

b) după calitatea fețelor obținute prin clivare

În primul caz deosebim:

La sistemul cubic, minimele de coeziune coincid cu A^4 A^3 sau A^2, deci trei plane de clivaje.

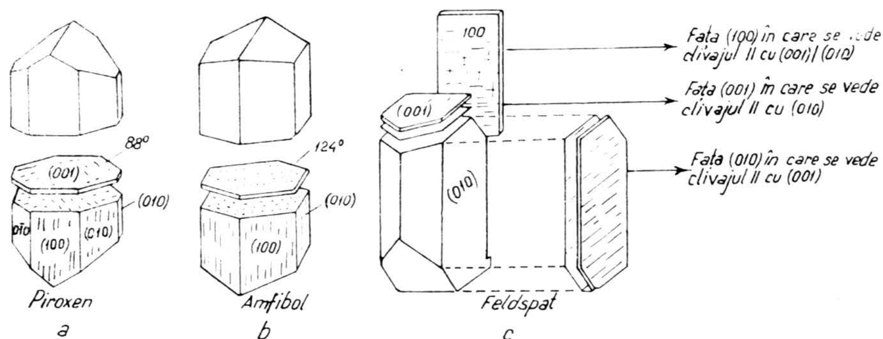


Fig. 37. Diferite tipuri de clivaj ;a) piroxen ; b) hornblendă ; c) feldspat.

(100) — clivaj cubic (A^4) caracteristic la halit (fig. nr. 38 a), galenă pirită ;

(111) — clivaj octaedric (A^3) caracteristic pentru diamant și fluorină (fig. 38 b) ;

(110) — clivaj dodecaedric (A^2) caracteristic pentru blendă.

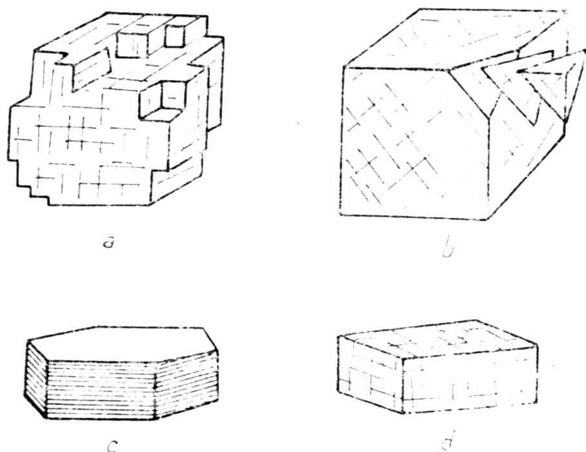


Fig. 38. Clivajul la : a) halit — clivaj cubic ; b) fluorină — clivaj octaedric ; c) clivaj bazal la mice : d) clivaj bazal și prismatic la baritină.

La sistemul hexagonal minimele de coeziune corespund mai ales cu direcțiile axului principal și mai rar pe direcții perpendiculare pe acest ax sau pe normala unei bipiramide.

Clivajul poate fi :

(0001) pinacoidal (bazal) caracteristic la beril, grenockit

$(10\bar{1}0)$ prismatic caracteristic la apatit, pirotină
$(10\bar{1}1)$ bipiramidal caracteristic la piromorfit, mimetit, benitoit.

La sistemul tetragonal întîlnim aceleași tipuri de clivaje pinacoidal, prismatic și bipiramidal.
(001) pinacoidal (bazal) întîlnit la torbernit, hausmanit
(111) bipiramidal întîlnit la scheelit
(110) prismatic întîlnit la anatas, casiterit, piroluzit, rutil.

La sistemul trigonal apar două tipuri de clivaj
(0001) pinacoidal (bazal) la grafit
$(10\bar{1}1)$ romboedric la calcit, siderit.

La sistemul rombic apar următoarele tipuri de clivaj :
(001) pinacoidal la baritină, anhidrit
(100) pinacoidal transversal la anhidrit
(010) pinacoidal lateral la anhidrit
(110) prismatic la aragonit, baritină
(111) bipiramidal la sulf.

La sistemul monoclinic distingem ca și la sistemul rombic clivajele :
(001) pinacoidal (bazal) la mice, talc, clorite (fig. 38 c).
(010) pinacoidal lateral la gips, ortoză (fig 37 c).
(110) prismatic caracteristic la piroxeni și amfiboli (fig. nr. 37 a și b).
(100) pinacoidal transversal la gips, mirabilit
(111) bipiramidal la gips, kieserit.

La sistemul triclinic se întîlnesc trei tipuri de clivaje pinacoidale :
(001) pinacoidal (bazal) la plagioclazi
(010) pinacoidal lateral la plagioclazi, disten
(100) pinacoidal transversal la disten.

În cel de al doilea caz deosebim :

— Clivaj perfect (ex. : mice, clorite). Cristalul se poate desface în foi subțiri cu ușurință, nu se mai obține vreo altă spărtură decît suprafața netedă a planului de clivaj, prezintă luciu sidefos.

— Clivaj foarte bun (ex. : calcit, baritină, feldspați) desfacerea se face destul de ușor, fața de clivaj, este în continuare netedă și prezintă un luciu sticlos.

— Clivaj bun (ex. : fluorină, amfiboli, piroxeni), desfacerea planului de clivaj este mai dificilă, se obține totdeauna prin lovire cu o forță exterioară, apar fragmente care amintesc de forma adevărată a cristalului.

— Clivaj slab [1] (ex. : olivină, granați), desfacerea se realizează după fețe mai puțin plane cu suprafața în trepte sau în formă concoidală și cu un luciu gras.

— Spărtura, desfacerea se realizează după linii orientate după foarte multe direcții cristalografice, determinînd la lovire suprafețe neregulate, astfel încît nu mai putem vorbi de clivaje. După modul în care se face spargerea mineralului deosebim, spărturi concoidale (suprafețe curbe, cu

[1] Acest tip de clivaj este denumit de unii autori (Betehtin, Lațiu etc) imperfect denumire pe care o considerăm neadecvată în contextul acestei clasificări.

luciu gras sau unsuros), de exemplu, la cuarț, opal, sticlă ; spărturi așchioase sau colțuroase la vezuvian, argint ; spărturi fibroase, de exemplu, la gips, varietatea selenit.

3.3. ELASTICITATEA ȘI PLASTICITATEA

3.3.1. Noțiuni privind deformarea mecanică a mineralelor

În stare gazoasă substanțele nu au formă proprie. Cînd nu acționează forțe exterioare asupra lor, gazele ocupă uniform tot spațiul care le stă la dispoziție. Forțele exterioare pot determina neuniformități în ceea ce privește volumul, densitatea și presiunea internă.

Lichidele nu au formă proprie însă au un volum constant la temperatură constantă. Cînd asupra lor acționează forțe exterioare, lichidele îmbracă forma recipientului în care sînt conținute, formînd perpendicular pe direcția forței, suprafețe plane (suprafețele mărilor și oceanelor).

Solidele au formă proprie și volum constant. Cînd asupra mineralelor (solidelor cristalizate) acționează forțe exterioare, ele suferă modificări în ceea ce privește forma sau dimensiunea dar în limita aceluiași volum. Noua formă realizată este determinată de o cauză numită deformație. În funcție de natura forței, direcția ei sau direcția de acțiune, deformațiile pot fi clasificate în deformații reversibile și deformații ireversibile. Primele reprezintă proprietățile elastice, cel de al doilea tip deformațiile plastice și rupturale.

3.3.2. Elasticitatea

Elasticitatea este caracteristică mineralelor care supuse forțelor exterioare (solicitări mecanice unilaterale) pot reveni la forma, dimensiunile inițiale în momentul încetării acțiunii mecanice exterioare. Revenirea la forma inițială a mineralelor este posibilă în cazurile în care forța mecanică exterioară nu depășește anumite limite impuse de rezistența solidului cauzată de coeziune *. Mărimea deformației în fenomenul de elasticitate este proporțională cu solicitarea conform legii lui Hocke (1676).

$$\Delta x = KF$$

unde Δx = mărimea deformației elastice
F = mărimea forței ce acționează
K = o constantă care variază cu tipul de deformație și de natura mineralului (structură, chimism).

O bară de lungime L, de secțiune S supusă unei forțe de întindere suferă conform legii lui Hocke

$$\frac{\Delta L}{L} = K\frac{F}{S} = \frac{1}{E} \cdot \frac{F}{S}$$

* elasticitatea diferitelor substanțe cristalizate, este concretizată prin „coeficientul de elasticitate" (numit și coeficient de alungire sau de comprimare) al lor sau inversul acestuia „modului de elasticitate".

K = coeficientul de elasticitate care este alungirea unei bare de 1cm lungime, secţiune transversală de 1 cm^2, sub acţiunea unei forţe de tracţiune de 1 kg.

E = modulul de elasticitate este forţa exprimată în kg/forţă necesară ca o bară de 1 cm lungime şi secţiunea de 1 cm^2 să sufere o alungire elastică de 1 cm. E = este exprimat în g/cm^2 sau g/mm^2 iar în sistemul MKfs în Kgf/m^2.

La corpurile amorfe E are o valoare egală în toate direcţiile. Pentru corpurile cristalizate E este o mărime vectorială. Suprafaţa de elasticitate (suprafaţa înfăşurătoare a vectorului E) depinde de sistemul de simetrie a mineralului şi apare mai complicată decît indicatricea.

Sînt 9 simetrii de elasticitate cu următoarele constante de elasticitate necesare definirii lor.

Sistemul cubic clasa holoedrică } — 3 constante
Sistemul pătratic clasa holoedrică
clasa tetragonal bipiramidală } — 6 constante
Sistemul hexagonal clasa holoedrică } — 7 constante
Sistemul trigonal clasa holoedrică
clasa primitivă trigonal piramidală } — 7 constante
Sistemul rombic clasa holoedrică } — 9 constante
Sistemul monoclinic clasa holoedrică } — 13 constante
Sistemul triclinic clasa holoedrică } — 21 constante,

Elasticitatea cristalelor este dependentă de simetria reticulară (a reţelei) şi în cadrul aceleiaşi simetrii de distanţă dintre particule.

Interesante sînt formele curbelor de elasticitate trasate pe diferite feţe cristalografice, care sînt specifice speciei de mineral (fig. 39).

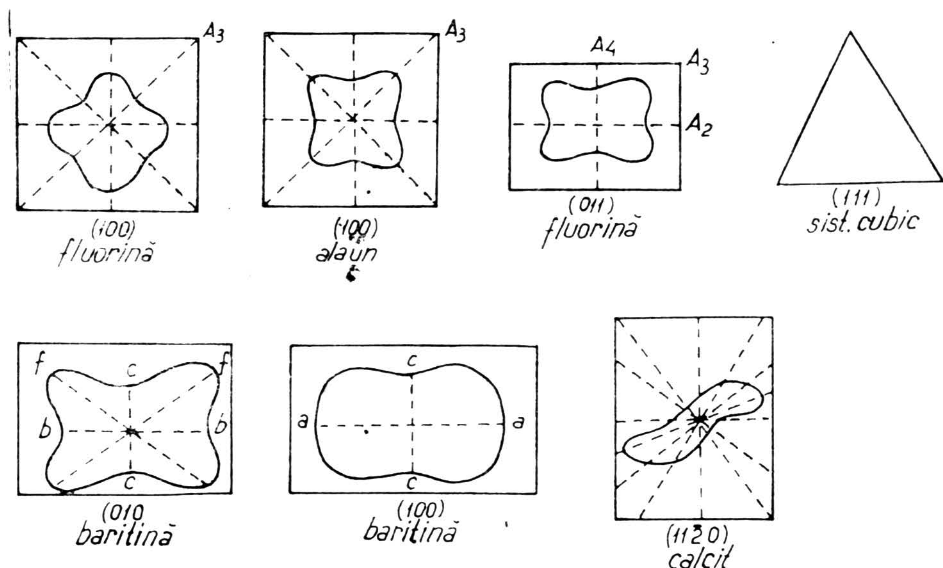


Fig. 39. Curbe de elasticitate obţinute pe diferite feţe cristalografice la fluorină, alaun, baritină şi calcit.

Din aceste figuri se pot deduce coeficienţii de elasticitate specifici sistemului în care cristalizează mineralul şi ele reprezintă intersecţia unui plan (faţa) cu suprafaţa de elasticitate).

Deformarea cauzată de o forţă este cu atît mai mică cu cît rezistenţa elastică a mineralului (modulul de elasticitate) este mai mare.

În tabelul următor sînt daţi modulii de elasticitate pentru cîteva minerale pe principalele direcţii cristalografice (Kissling, 1979)

Halit [100] = 4170 kg/mm^2 ; [110] = 3400 kg/mm^2 ; [111] = 3180 kg/mm^2
Fluorina [100] = 13940 kg/mm^2 ; [110] = 9527 kg/mm^2 ; [111] = 9100 kg/mm^2.
Calcit [$10\bar{1}0$] = 5010 kg/mm^2
Cuarţ [$10\bar{1}0$] = 10304 kg/mm^2
Sticla 7915 kg/mm^2.

Mineralele sînt mai puţin elastice în raport cu metalele. La minerale se observă diferenţe în ceea ce priveşte valoarea elasticităţii, valori care pot fi folosite la determinări calitative. Astfel mineralele se împart în :

— minerale cu elasticitate ridicată, ele se pot îndoi puternic fără să-şi piardă elasticitatea, exemplu micele ;

— minerale cu elasticitate mică, ele nu se îndoaie decît puţin uneori rămînînd în continuare îndoite după încetarea acţiunii externe, exemplu : gipsul, talcul, cloritul ;

— minerale care se îndoaie uşor, dar au coeziune foarte mare, este cazul mineralelor maleabile şi ductile exemplu : aurul, argintul, cuprul, calcozina, argentitul ;

— minerale cu elasticitate mică şi coeziune mică, este vorba de mineralele casante ca exemplu : stibiul, cuarţul, tetraedritul.

Această proprietate este folosită în geofizică la stabilirea limitelor de separaţie între două medii naturale diferite. Metoda se bazează pe evidenţierea diferitelor viteze de propagare a undelor elastice în diferite minerale şi roci ; de exemplu : în formaţiunile sedimentare $v < 2000$ m/s şi în formaţiunile cristaline şi eruptive $v \simeq 5000$m/s.

3.3.3. Plasticitatea

Dacă intensitatea forţei exterioare care acţionează asupra unui cristal este la limita de elasticitate a mineralului, dar fără ca prin acţiunea ei cristalul să-şi piardă coeziunea, atunci deformaţia pe care o suferă cristalul este permanentă, iar despre cristal se spune că este plastic.

Deformaţiile plastice * sînt explicate astfel : acţiunile mecanice orientate, exercitate asupra cristalelor acţionează asupra particulelor constitutive, acestea suferind deplasări pe un anumit plan sau pe-o oarecare direcţie fără ca prin aceste deplasări cristalul să se desfacă. Aceste deplasări se pot efectua fie în mod regulat fie cu totul întîmplător. În cazul unor deplasări regulate sub acţiunea unei forţe mecanice orientate,

* Deformaţiile ireversibile (neelastice) se sub împart în două tipuri, deformaţii plastice propriu-zise (translaţie, laminare, macle mecanice), şi deformaţii rupturale (clivajul, duritatea).

vorbim de alunecări simple care conduc la așa numitele „macle prin presiune“ iar în cazul deplasărilor întîmplătoare a unor porțiuni din masa cristalului, o alunecare în trepte sub acțiunea forței mecanice, obținem aceea ce cunoaștem sub numele de „fenomene de translații mecanice“.

a) *Alunecări simple sau macle mecanice.* Unele specii minerale au o plasticitate relativă, ele prezintă o deplasare a unei porțiuni din masa lor sub forma unor translații de plane reticulare cînd sînt supuse unor presiuni reduse și stau într-o poziție simetrică față de partea rămasă nedeformată. Aceste alunecări se produc cu multă ușurință chiar în cursul operației de șlefuire a unei secțiuni subțiri cînd se formează astfel de macle mecanice adeseori polisintetice, după un plan de alunecare care corespunde unei fețe de romboedru.

Reproducerea pe cale experimentală a fenomenului de maclare mecanică poate fi realizată dacă se apasă lama unui cuțit aplicată vertical pe muchia obtuză a unui romboedru de calcit (fig. 40) obținut prin clivaj dintr-un cristal bine dezvoltat. În acest caz o formațiune din masa cristalului solicitat, se deplasează prin alunecare după un plan corespunzînd feței de romboedru, în direcția muchiei apăsată, așezîndu-se într-o poziție de maclă cu porțiunea nealunecată. Volumul părții deplasate nu s-a modificat, de asemenea unghiul pe care-l fac fețele care se întretaie cu muchia orizontală rămîne același.

În schimb s-au produs următoarele modificări cristalografice.

— vîrful a, (fig. 40) care era un vîrf polar A^3, a devenit un colț lateral a' ; iar colțul b, lateral a devenit polar b'. Deci A^3 iese acum din

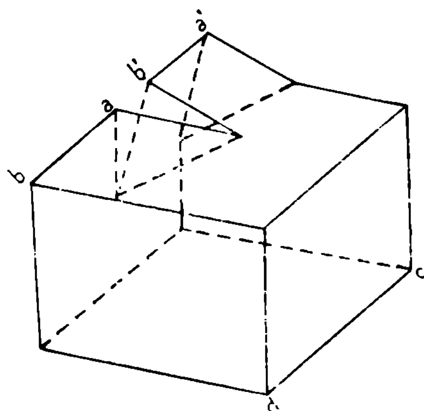


Fig. 40. Alunecare simplă (maclă mecanică) la calcit.

cristal prin colțul b' și este în poziție de maclă cu A^3 neschimbat al cristalului.

— fața care trunchia vîrful a' [adică baza (0001)] nu va mai fi bază, deci unele fețe își schimbă indicii.

În cristalul supus acțiunii de deformare plastică există două direcții de plane ale căror drepte nu suferă nici o schimbare de lungime. De asemenea în toate direcțile cuprinse în aceste două sectoare de plane, distanțele între puncte rămîn aceleași și după deformare. În toate celelalte direcții, punctele din poziția inițială de pe o dreaptă stau tot pe aceeași dreaptă în poziție deplasată dar la distanțe între ele mai mari sau mai mici. Direcțiile din cele două plane care nu suferă schimbări în lungime sînt planele paralele cu planul ce separa partea deplasată de partea fixă a cristalului deci cu planele paralele cu diagonala scurtă a feței de romb. Dacă exercităm o presiune unilaterală asupra unei sfere de calcit, prin deformare, sfera devine un elipsoid turtit, deci alunecarea simplă este o proprietate elipsoidală. Alunecarea se face numai dintr-un singur sens al direcției, este deci polară. Componenta de alunecare este o fracțiune de parametru. În structura maclei mecanice partea deformată stă în poziție simetrică prin reflexie față de partea nedeformată (fig. 41) în raport cu planul de alunecare, care devine plan de maclă.

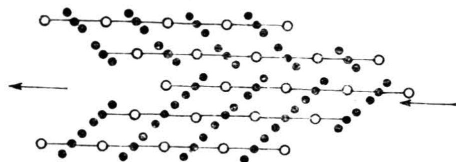


Fig. 41. Explicarea structurală a maclei după fața $(01\bar{1}2)$ prin alunecare simplă.

La calcit o presiune foarte mică poate produce macle mecanice. Astfel, în masa diferitelor varietăți de marmoră rezultă în urma recristalizării sub presiune în procesele naturale de metamorfism a calcarului, indivizi granulari de calcit care apar în secțiuni subțiri sub formă de lamele constituite din macle mecanice polisintetice.

b) *Translații mecanice.* Numeroase specii de minerale cristalizate, solicitate unilateral fără a se depăși limitele lor de coeziune, încearcă deplasări treptate, deci alunecări în trepte fără formare de macle, fenomene numite „translații". Este un fenomen mecanic, care reprezintă un nou aspect al deformației lor plastice. Acest fenomene mecanic de alunecare în trepte este în funcție de intensitatea și de durata acțiunii forței solicitatoare și se petrece ca și cînd cristalul solicitat, ar fi constituit din pături paralele ca un pachet de cărți sau plăci de sticlă suprapuse.

În general translația treptată a unei porțiuni din masa cristalului se petrece după un anumit plan și într-o anumită direcție. Deci prin translație înțelegem alunecarea unor pachete reticulare paralele de grosimi diferite, dintr-un cristal, de-a-lungul unor plane reticulare, care sînt de obicei plane de densitate mare putînd fi uneori și plane de clivaj.

Direcţia în care se face translaţia este un şir reticular cu parametri mici (fig. 42). Planul de translaţie se notează cu T iar direcţia de translaţie este notată cu τ(t). Planul de translaţie corespunde unor feţe cristalografice cu indici raţionali mici, care însă nu trebuie să se confunde cu feţele de clivaj, iar deplasarea în acest plan după direcţia de translaţie este arbitrară. În ceea ce priveşte orientarea cristalografică a feţelor de translaţie după care nu se produce o segmentare a cristalelor ca în cazul clivajului, acestea sînt orientate de cele mai multe ori perpendicular pe direcţia de maximum de coeziune. Grosimea păturilor alunecate paralel în planul de translaţie este foarte redusă.

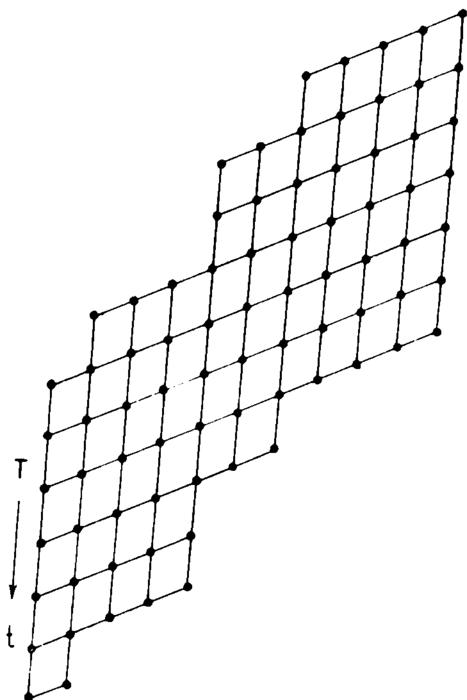


Fig. 42. Explicaţia structurală a translaţiilor : T = plan de translaţie. t = direcţia de translaţie.

Planul de translaţie este frecvent un plan de simetrie al speciei de cristal, deformat plastic prin alunecare. Alunecarea se face în ambele sensuri ale direcţiei este deci bipolară. Componenta de translaţie este cel puţin egală cu o perioadă întreagă. Prin alunecare din punct de vedere structural vor fi mereu faţă în faţă particule constitutive (ioni) încărcaţi cu electricitate contrară, păstrîndu-se astfel coeziunea cristalului. Un exemplu este oferit de plasticitatea halitului.

Planele de translaţie ale halitului sînt feţele (110) iar direcţiile de translaţie sînt $\parallel [1\bar{1}0]$ direcţia unei axe A^2. Şirurile reticulare deplasate sînt formate din ioni de semn contrar dispuşi faţă în faţă rămînînd

astfel, ori care ar fi amplitudinea translației (fig. 43). Planele de translație sînt multiple, deci cristalele de halit pot fi orientate favorabil în cîmpul de forțe tangențiale. Deci un zăcămînt de halit supus unei presiuni orientate se va deforma plastic luînd forma unui dom ce se deplasează pe verticală boltind stratele sedimentare sau străpungîndu-le (fig. 44). Acest fenomen este cunoscut sub numele de diapirism și a fost studiat de L. Mrazec (1907) în zona subcarpatică. Un alt exemplu este plasticitatea gheții identificat frecvent prin curgerea ghețarilor.

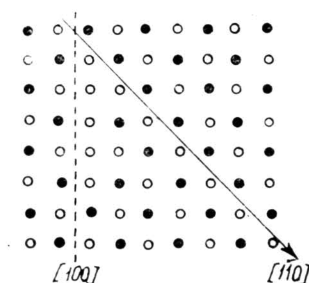


Fig. 43. Translație mecanică de-a lungul lui A^2 la halit.

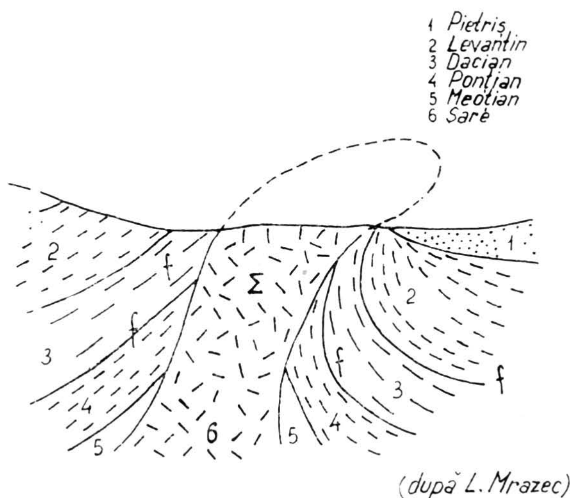


Fig. 44. Imaginea unei lame diapire de sare în profilul de la Moreni, Băicoi, (după L. Mrazec).

Tot cu ajutorul translațiilor se explică și maleabilitatea și ductibilitatea metalelor, fenomene care decurg din existența unor plane de translație în rețeaua cristalină. Planele de translație sînt plane de densitate reticulară maximă. Exemplu la sistemul cubic planele cu densitate maximă sînt cele de octaedru care admit fiecare trei direcții de translație [110]. În această structură cristalizează cuprul, aurul, argintul, aluminiul, calciul, fierul, plumbul, platina, iridiul, paladiumul care se comportă ca cele mai ductibile și maleabile metale.

c) *Figurile de percusiune și de presiune.* Atunci cînd sînt supuse la solicitări mecanice prin percusiune sau presiune unele specii de minerale cristalizate, conduc la figuri caracteristice a căror simetrie este în acord cu simetria fețelor în planul cărora au fost provocate.

Prin o ușoară lovire aplicată de un ac de oțel cu un vîrf ascuțit plasat în poziție perpendiculară pe planul unei fețe de cub a unui cristal de halit, astfel încît acesta să pătrundă puțin în masa cristalului, se obține o figură de percusiune caracteristică cristalului de sare, figură constituită din două brațe principale paralele cu fețele de dodecaedru

romboidal (110) și care apar în cîmpul feței de cub (001) în forma de două crăpături diagonale, reprezentînd direcții de translație. Ambele crăpături străbat un sistem de fisuri fine, paralele fețelor de cub (fig. 45), reprezentînd de astă dată direcții de clivaj. În schimb pe o față de octaedru a unui cristal de halit se obține în condiții identice o figură de percusiune în formă de stea cu trei brațe orientate de asemenea paralel cu fețele de dodecaedru romboidal corespunzînd unor direcții de translație.

Simetria acestor figuri devine evidentă în cazul cristalelor trigonale de calcit. Pe fața de romboedru a unui cristal se obține o figură monosimetrică, iar pe fața sa bazală preparată în acest scop prin tăiere o figură trisimetrică (fig. 46).

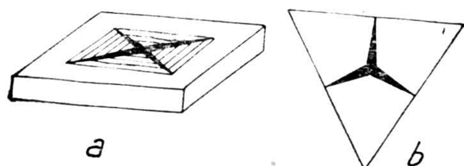


Fig. 45. Figuri de percusiune la un cristal de halit : a) pe fața (100) ; b) pe fața (111).

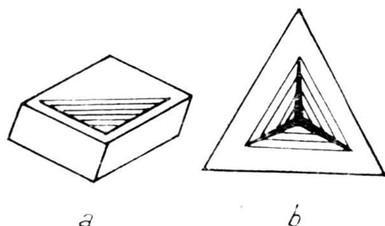


Fig. 46. Figuri de percusiune la un cristal romboedru de calcit : a) monosimetric ; b) trisimetric.

De asemenea sînt caracteristice pentru cristalele monoclinice pseudohexagonale de mică, albă și neagră, figurile de percusiune alături de cele de presiune. În planul unei fețe de clivaj după fața bazală (001) de muscovit sau biotit se obține prin lovire cu un vîrf ascuțit o figură în formă de stea cu șase brațe din care brațul lung este orientat paralel cu fața de clinopinacoid (010), brațele figurii reprezentînd în acest caz clivajele (fig 47 a).

Dacă se apasă pe o lamelă de clivaj, similară de muscovit sau biotit se obține o figură de presiune, de asemenea în formă de stea cu șase brațe, însă altfel orientate, cu brațul mai lung perpendicular pe direcția feței de clinopinacoid (010), brațele figurii reprezentînd de astă dată direcții de translație (fig 47 a).

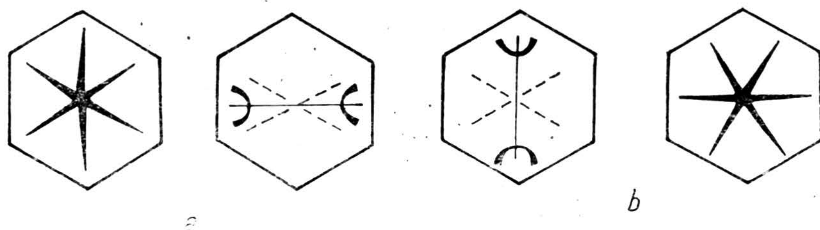


Fig. 47. Figuri de percusiune și presiune la un cristal de mică : a) presiune brațul lung φ (010) ; b) percusiune, brațul lung ǁ pe (010).

4. PROPRIETĂŢI OPTICE

4.1. PROPRIETĂŢI OPTICE MACROSCOPICE

4.1.1. Consideraţii teoretice

4.1.1.1. Natura şi comportara radiaţiilor luminoase

Despre natura luminii s-au purtat discuţii controversate începînd din a şaptea decadă a secolului XVII-lea şi pînă în a treia decadă a secolului XX.

Newton (1669) a emis teoria corpusculară a luminii, iar Hygens (1690) a demonstrat propagarea luminii prin unde similar cu propagarea undelor care traversează apa pentru, ca Young şi Fresnel (1817 şi 1824) să arate că în anumite condiţii undele luminoase se polarizează şi interferă cu ele înşele.

Teoria ondulatorie a luminii este în strînsă concordanţă cu conceptul lui Maxwell (1873) care specifică că lumina are proprietăţi congruente cu oricare radiaţie electromagnetică. Astfel undele de lumină sînt nişte perturbaţii luminifere cu comportament analog undelor electromagnetice şi care se propagă în tot universul *. Modul în care se propagă cîmpul electromagnetic este unda electromagnetică. Radiaţiile electromagnetice pot fi privite însă atît sub aspect ondulatoriu cît şi sub aspect corpuscular.

Aspectul ondulatoriu al radiaţiilor electromagnetice se bazează pe propagarea continuă a energiei radiante şi se explică prin formarea suprafeţelor de undă, după principiul lui Huygens. Fenomenele ce pun în evidenţă aspectul ondulatoriu al radiaţiilor electromagnetice sînt reflexia, refracţia, dispersia, interferenţa, difracţia, polarizarea. Toate aceste fenomene au putut fi puse în evidenţă pentru toate tipurile de radiaţii electromagnetice : herţiene, termice şi de frînare.

Totuşi conform legii lui Planck, energia radiantă este emisă şi absorbită sub formă de cuante. Existenţa cuantei de energie radiantă şi o serie de alte fenomene au scos în evidenţă carcterul corpuscular al radiaţiilor electromagnetice. Einstein a introdus pentru cuanta de energie electromagnetice denumirea de foton **, tot el a definit pentru această

---

* Relaţiile lui Maxwell arată interdependenţa între cîmpul electric şi cel magnetic. Variaţia sinusoidală în timp a unui cîmp magnetic produce un cîmp electric al cărui rotor este diferit de zero. Expresia acestui cîmp electric $\vec{E} = \vec{A} \cos \ (\omega t - \varphi)$ arată c ăîn timp cîmpul electric de forma menţoinată produce un cîmp magnetic variabil în timp ş.a.m.d. Această înlănţuire în timp a unui cîmp magnetic rotaţional cu un cîmp electric rotaţional este ceea ce se numeşte cîmpul electromagnetic. Deci consecinţa interdependenţei exprimată în relaţiile lui Maxwell este formarea cîmpului electromagnetic.

** Fotonul este o particulă fără masă de repaus ; el are o masă de mişcare μ dată de relaţia $h\nu = \mu c^2$ în care h = constanta lui Planck, ν = frecvenţa, μ = masa de mişcare, c = viteza luminii în vid. Deosebirea fundamentală între foton şi particulele care intră în constituţia substanţei constă în faptul că aceste particule au masa de repaus diferită de zero, pe cînd fotonul are masa de repaus zero. Particulă cu masă de repaus nulă este şi neutrinul considerat tot în „categoria de substanţă". Masa fotonului are proprietăţi gravitaţionale ca şi masa oricărui corp.

particulă noţiunile de masă şi impuls. Prin teoria cuantelor Einstein (1905) a redeschis din nou controversa asupra naturii luminii.

Rezolvarea problemei naturii dualiste a luminii a fost punctată printr-un argument enunţat pentru prima dată de L. de Broglie în 1922. El a subliniat faptul că la unele radiaţii electromagnetice de acelaşi tip se întîlnesc fenomene care arată atît comportarea ondulatorie cît şi aceea corpusculară, efecte, observate pentru radiaţiile Röntgen la difracţia în interacţiunea cu reţelele cristaline, la efectul fotoelectric şi efectul Campton. La alte radiaţii electromagnetice predomină însă numai una din proprietăţile amintite mai sus. Astfel pentru radiaţiile herţiene, infraroşii şi vizibile ale căror frecvenţe sînt mai mici şi lungimi de unde mari experimental s-a constatat, existenţa în principal a fenomenelor ondulatorii, în timp ce pentru radiaţiile ultraviolete, Röntgen, gama, ale căror frecvenţe sînt foarte mari, şi lungimi de unde foarte mici, experimentele pun în evidenţă cu precădere comportarea corpusculară. Dualitatea undă-corpuscul există pentru toate radiaţiile electromagnetice dar la fiecare tip de radiaţii în funcţie de frecvenţa lor, predomină unul sau altul din aspectele undă sau corpuscul. Energiile mici ale fotonilor care au frecvenţe mici, indică efecte la care aspectul corpuscular este mascat de aspectul ondulatoriu. Deci la radiaţiile cu frecvenţe mici, şi cu lungimi de undă mari, predomină aspectul ondulatoriu datorat de regulă prezenţei simultane a unui număr foarte mare de fotoni cu energia individuală foarte mică. Pentru radiaţiile cu frecvenţe mari şi cu lungimi de undă mici predomină aspectul corpuscular, aspectul ondulatoriu fiind de astă dată el mascat, din cauza unui număr mic de fotoni ale căror energii individuale sînt foarte mari (tabelul nr. 4). Mărimea folosită pentru caracterizarea radiaţiilor electromagnetice diferă în funcţie de aspectul predominant, ea este energia fotonului sau impulsul acestuia (în domeniul cu frecvenţă mare) şi frecvenţa undei sau a lungimii de undă (în acel al radiaţiilor cu frecvenţă mică).

Tabel Nr. 4

Caracterele principale ale spectrului radiaţiilor electromagnetice

Domeniul	Frecvenţa	Lungimea de undă	Aspectul predominant	Mărimea caracteristică
Herţian Infraroşu Vizibil	mică	mare	ondulatoriu	Frecvenţa undei
Ultraviolet Röntgen Gama	mare	mică	corpuscular	Energia fotonului

Impulsul fotonului în vid se exprimă prin relaţia :

$$p_{\nu} = \mu \cdot c = \frac{h\nu}{c}$$

c = viteza luminii în vid
μ = masa de mişcare

și folosind relația $\nu \cdot \lambda_v = c$

obținem $$p_v = \frac{h}{\lambda_v}$$

λ = lungimea de undă în vid
p_v = impulsul fotonului în vid
ν = frecvența
h = constanta lui Planck

Această relație exprimă legătura dintre impuls, mărime corpusculară și lungimea de undă, mărime ondulatorie, adică între mărimile caracteristice ale celor două aspecte ale unei radiații electromagnetice. Această expresie reprezintă una din relațiile cele mai importante ale fizicii cuantice.

Într-un alt mediu decît vidul, fotonul are impuls p_m deplasat cu viteza de grup, u, diferită în general de viteza de fază v a radiației electromagnetice asociată. În acest caz relația se poate scrie sub forma :

$$p_m = \frac{h}{\lambda_m}$$

h = constanta lui Planck
p_m = impulsul fotonului într-un mediu dat
λ_m = lungimea de undă a radiației electromagnetice asociată fotonului în mediul considerat.

Mărimile caracteristice fotonului și undei asociate, pentru cele două aspecte ale unei radiații electromagnetice la trecerea din vid într-un mediu oarecare se prezintă $p_m < p_v$ și deci $\lambda_m > \lambda_v$ iar pentru impulsul în mediu $p_m = h/\lambda_m$ în timp ce impulsul în vid $p_v = h/\lambda_v$. Reprezentarea și mărimile caracteristice fotonului și undei asociate sînt redate în fig. nr. 48.

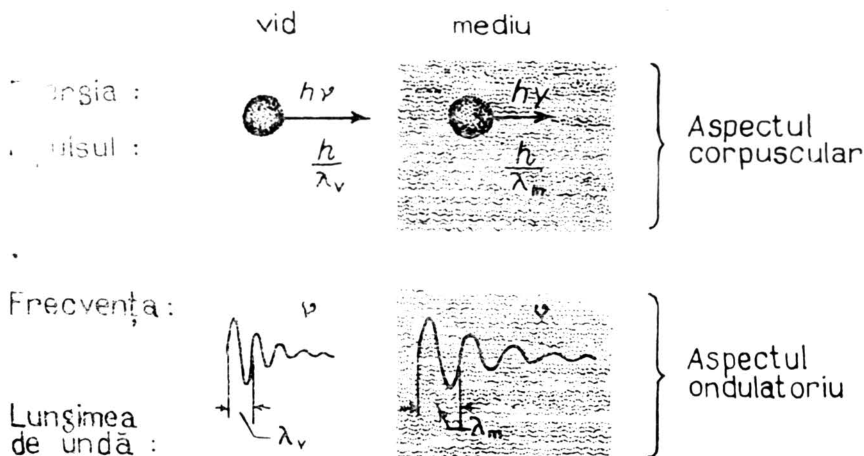


Fig. 48. Reprezentarea și mărimile caracteristice fotonului și undei asociate pentru cele două aspecte ale unei unde electromagnetice.

Mărimile corpusculare W și p sînt legate de cele ondulatorii prin constanta lui Planck, iar mărimile ondulatorii ν și λ sînt legate de cele corpusculare prin constanta c. Aceste afirmații reies din relațiile :

$$W = h\nu \text{ și } p = \frac{h}{\lambda}$$

$$\text{și } \nu h = c \text{ și } W = p \cdot c$$

Relația dintre impulsul p și lungimea de undă λ conform celor arătate se exprimă prin expresiile :

$$p = h/\lambda \text{ sau}$$
$$\lambda = h/p$$

și este cunoscută ca „relația lui de Broglie".

Pornind de la aceste date de observații de Broglie a intuit că periodicitatea din comportarea undei poate fi asimilată și la electronii de pe orbitele atomilor. Generalizînd deci, unei particule care este în mișcare și are un impuls (p) i se poate asocia o undă caracterizată prin lungimea (λ) exprimată prin relația lui de Broglie. Undele asociate particulelor se numesc unde de Broglie și sînt asociate particulelor cu masa de repaus, așa cum undele electromagnetice sînt asociate protonilor (particule fără masă de repaus). Deci radiațiile electromagnetice ca și radiațiile corpusculare prezintă atît proprietăți ondulatorii cît și proprietăți corpusculare.

Impulsul poate fi exprimat fie în funcție de viteza (v) pentru particulele nerelativiste fie în funcție de factorul Lorentz (γ) pentru particule relativiste. În primul caz $p = mv$, în al doilea caz $p = m_0c\sqrt{\gamma - 1}$. Deci lungimea de undă din formula lui de Broglie se poate scrie și :

$$\lambda = \frac{h}{vm} \text{ nerelativist}$$

și

$$\lambda = \frac{h}{m_0 \cdot c\sqrt{\gamma - 1}} \text{ relativist}$$

relații din care se remarcă că λ este cu atît mai mică cu cît masa particulei este mai mare la viteză constantă, iar pentru aceeași particulă λ, variază în raport de viteză și anume scade simultan cu creșterea vitezei.

În fig. nr. 49 este dat spectrul undelor de Broglie pentru particulele : electroni, protoni și neutroni.

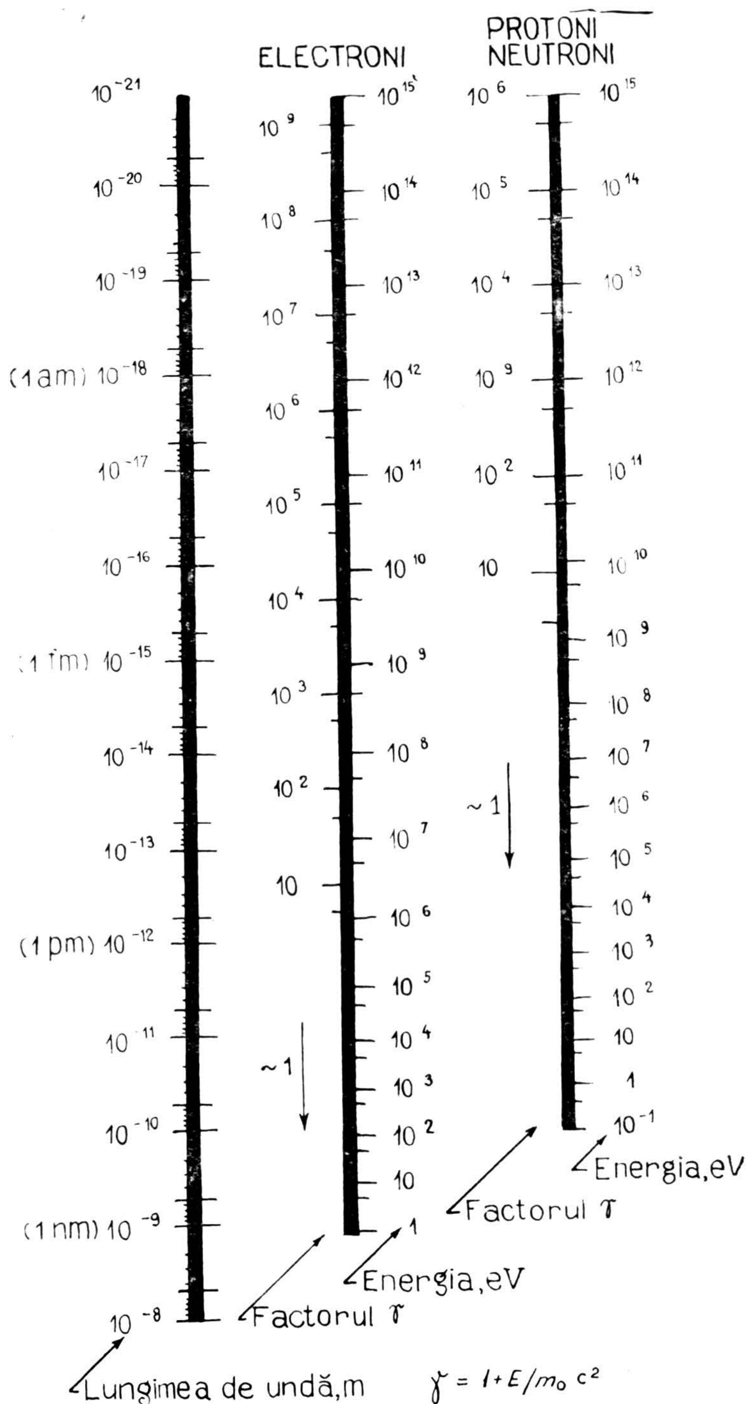


Fig. 49. Spectrul undelor de Broglie pentru electroni, protoni și neutroni. Lungimea de undă. a undei de Broglie se citește pe orizontală corespunzătoare valorii energiei sau a factorului γ pentru particula respectivă ($\gamma = 1 + E/m_0c^2$)

Între mărimile λ şi ν a undelor de Broglie există relaţia

$$V_f = \nu \cdot \lambda$$

unde V_f = viteza de fază a undei de Broglie.

Folosind relaţia $W = mc^2$ specifică particulei asociată undei şi relaţia $W = h \cdot \nu$ (din legea lui Planck) deducem

$$\nu = \frac{W}{h} = \frac{mc^2}{h}$$

Introducînd în relaţia care exprimă pe V_f şi ţinînd seama că $\lambda = h/p$ şi $p = mv$

$$V_f = \frac{W}{h} \cdot \frac{h}{p} = \frac{W}{p} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v}$$

Cum viteza (v) nu poate să egaleze sau să depăşească limita c, rezultă că totdeauna :

$$v < c \text{ iar } V_f > c$$

De unde rezultă că viteza v a particulei nu este egală cu viteza de fază a undei de Broglie (V_f). În schimb viteza de grup (u) a undei de Broglie este egală cu viteza particulei deci :

$$u = v$$

fenomen întîlnit şi la foton unde viteza de deplasare a fotonului este egală cu viteza de grup a undei electromagnetice asociate.

Studiile referitoare la fenomenul de difracţie a particulelor au impus realitatea teoriei ondulatorii a particulelor şi deci existenţa undelor asociate (de Broglie). Davisson şi Germer (1927) au stabilit experimental valoarea lungimii de undă a lui de Broglie ($\lambda \cong 17$ nm) şi au confirmat „legea lui de Broglie". Aceleaşi date de observaţii au putut fi urmărite nu numai la electroni ci şi la alte particule ca protoni, particule α, neutroni, mezoni etc.

Comportarea particulelor este de regulă o undă — şi mai puţin ca un corpuscul — fenomen localizat în spaţiu. Experimentele lui R. Feyuman — care a încercat să arate existenţa interferenţei undelor asociate electronilor şi să caracterizeze cantitativ aspectul ondulatoriu la particule, precum şi stabilirea impreciziei la determinarea mărimilor caracteristice ale particulelor (poziţia, viteza, impulsul sau energia sa) demonstrate şi de Heisenberg au indicat că nu se poate pune în evidenţă în acelaşi timp atît aspectul ondulatoriu cît şi aspectul corpuscular specific particulelor.

4.1.1.2. Interacţiunea radiaţiilor luminoase cu materia

Radiaţiile luminoase (precum şi alte tipuri de radiaţii electromagnetice : radiaţii infraroşii, radiaţii X, radiaţii γ) pot smulge electroni cu un material la interacţiunea lor cu acesta (fenomenul fotoelectric)

Fenomenul de scoatere, are loc prin interacţiunea-foton incident cu un electron care se găseşte pe una din păturile atomului. Electronul din atom este considerat ca electron legat datorită forţei de atracţie excitată de nucleu asupra electronului încărcat cu sarcină contrară nucleului. Forţa de atracţie depinde de pătura pe care se găseşte electronul în atom şi de sarcina nucleului ; această forţă este considerată energie de legătură a electronului şi se notează cu φ. Energia de legătură este cu atît mai mare cu cît electronul este mai aproape de nucleu şi cu cît sarcina nucleului este mai mare.

În efectul de smulgere, energia fotonului ($h\nu$) este consumată fie total fie parţial $h-\varphi$) cînd o parte de energie rămîne ca o energie cinetică E. Efectul de smulgere se produce numai dacă $h\nu > \varphi$.

Fotonii cu energii mici acţionează numai asupra electronilor de pe poziţiile exterioare, (φ este mic) în timp ce fotonii cu energii mari acţionează cu electronii de pe diferite orbite ale atomului, dar în deosebi asupra electronilor care au energia de legătură φ ceva mai mică decît energia $h\nu$) a fotonului incident. Dacă energia fotonului incident este foarte mare, depăşind energiile de legătură ale electronilor prezenţi în atomi, fotonul acţionează eficient asupra electronilor de pe pătura K.

După smulgerea electronului, atomul devine încărcat cu sarcină pozitivă, iar eliberarea unui electron produce un loc liber în pătura electronică de pe care electronul a fost smuls. Acest loc se numeşte „vacanţă electronică" şi atrage imediat rearanjarea celorlaţi electroni. Vacanţa electronică poate fi ocupată fie printr-un electron de pe o pătură exterioară din atomul excitat cînd energia electronului eliberat (φ) este mai mare decît energia electronului adus (φ') şi cînd ocuparea se produce cu eliberare de energie, fie de către un electron liber exterior atomului (cu $\varphi=0$) cînd ocuparea creează o energie sub forma unei radiaţii. Deci prin acest fenomen se eliberează electronul cu energie $E=h\nu-\varphi$, precum şi fotonul cu energie $\varphi=\varphi'$ şi fotonul cu energie φ.

La impactul radiaţiilor luminoase cu materia minerale se produc următoarele fenomene :

— reflexia, cînd undele se întorc în mediul din care au venit ;

— refracţia, cînd undele traversează suprafaţa de separare a celor două medii, transmitere realizată prin modificarea direcţiei de propagare şi modificarea vitezelor de fază ale radiaţiilor electromagnetice.

— dispersia fascicolului de radiaţie, produsă la străbaterea unui mediu cînd viteza de fază a radiaţiilor componente, nu este constantă, ea variind în funcţie de lungimea de undă a radiaţiilor din fascicol. Mediul respectiv se numeşte „mediu dispersiv". Prin refracţia undelor la intrarea în mediu dispersiv, alături de variaţia vitezei de fază, în funcţile de lungimea de undă, va varia şi indicele de refracţie. În aceste condiţii fascicolul de radiaţii electromagnetice se descompune în radiaţii monocromatice aşa cum se întîmplă la descompunere luminii albe la trecerea printr-o prismă.

— absorbţia, un fenomen care se desfăşoară conform legii lui Planck cînd corpul absoarbe o cantitate de energie radiantă formată

întodeauna dintr-un număr întreg de cuante. Mărimea cuantei de energie radiantă este proporţională cu frecvenţa ν a radiaţiei electromagnetice $W = h\nu$, unde h = constanta lui Planck, a cărei valoare este dedusă în mod experimental şi este egală cu $6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J.s.

— interferenţa undelor reprezentată prin suprapunerea undelor cu aceleaşi lungimi de undă şi cu diferenţă de fază.

— difracţia undelor, un caz particular de interferenţă petrecut între undele aceluiaşi fascicol după ce acesta întîlneşte o reţea sau un obstacol a căror dimensiuni sînt de ordinul de mărime al lungimilor de undă din fascicol.

În apariţia unei proprietăţi optice macroscopice importante cum este culoarea, un rol deosebit revine fenomenului de absorbţie produs de materia solidă, ceea ce impune necesitatea unor referiri suplimentare asupra structurii atomului în concepţia mecanicii cuantice.

Pentru înţelegerea mecanismului de absorbţie şi emisie îndeosebi la atomii multielectronici, amintim existenţa orbitalilor s, p, d şi f care diferă prin energia lor (fig. nr. 50). Diferenţele acestea se explică prin faptul că electronii din orbitali s, sînt atraşi mai tare, de sarcina pozitivă

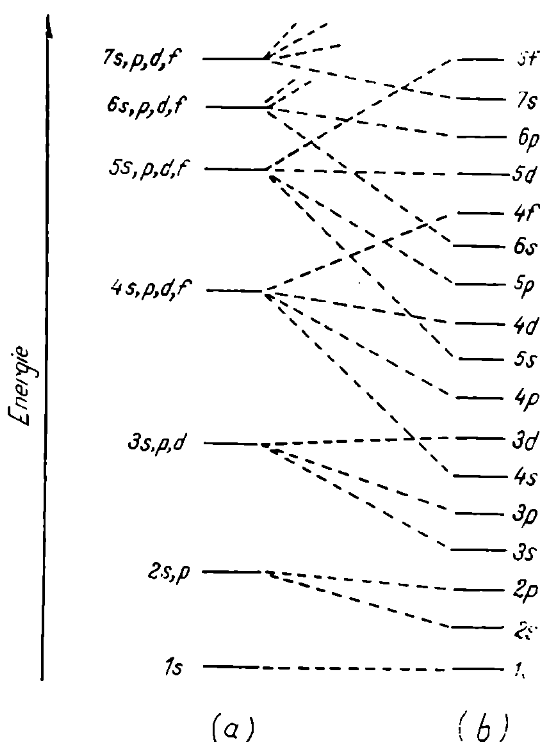


Fig. 50. Niveluri de energii (aproximative) a orbitalilor : a) în atomul de hidrogen ; b) în atomii multielectronici.

Z a nucleului decît aceia din orbitalii p, iar aceştia sînt atraşi mai tare decît aceia din orbitalii d, etc. Orbitalii cu acelaşi număr cuantic principal n constituie un strat de electroni; cei caracterizaţi prin acelaşi număr cuantic azimutul 1, un substrat. Orbitalii aceluiaşi substrat au energii egale, deosebindu-se numai prin simetria lor în raport cu sistemul de coordonate. În atomii multielectronici orbitalii se populează succesiv cu electroni şi anume întîi cei cu energie mai joasă, apoi cei cu energii din ce în ce mai înalte. În figura nr. 51 este prezentată schema de orbitali

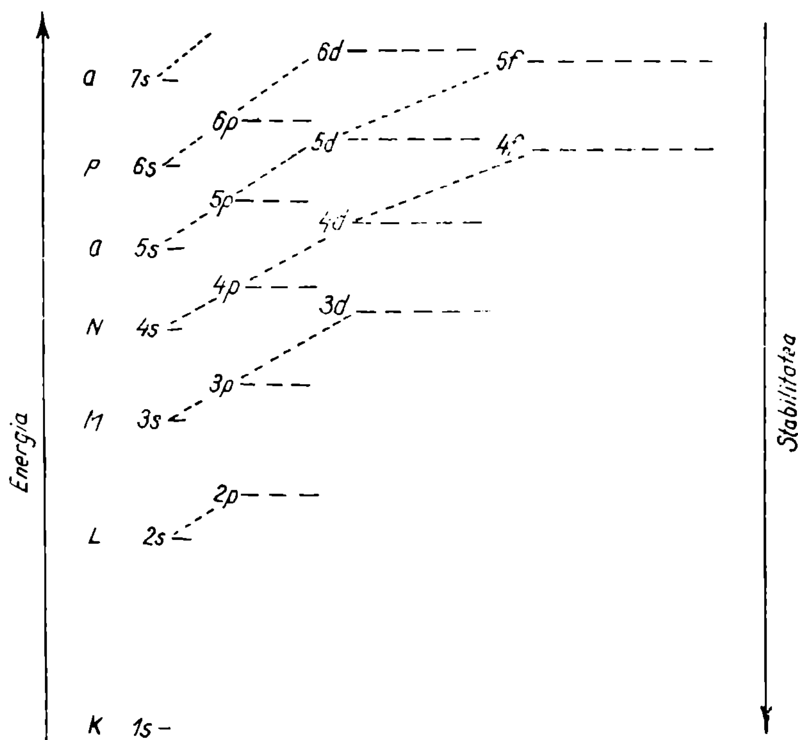


Fig. 51. Orbitalii atomici, reprezentaţi prin liniuţe, ai celor 104 elemente. Ordinea nivelurilor de energie şi scara energiilor este arbitrară.

atomici care dă configuraţia electronică a atomilor precum şi energiile caracteristice fiecărui orbital.

S-a arătat că în cazurile în care o energie radiantă interacţionează cu un electron, energia radiantă este transferată electronului. Deseori electronul care a primit această energie tinde să se deplaseze de pe orbita proprie, spre o orbită cu o energie mai ridicată, energia radiantă în acest caz fiind absorbită de atom. Într-un cristal există numeroşi atomi/ioni/molecule cu astfel de electroni capabili să absoarbă cuante radiante cu energii şi lungimi de undă specifice tipului de electron excitat. În cazurile în care cuantele au energii mult prea mici, ele nu sînt capabile de

a acţiona asupra vreunui electron şi deci, cuanta poate străbate cristalul. În felul acesta electronii cristalului acţionează ca nişte filtre pentru energiile radiante, unele radiaţii sînt absorbite altele sînt transmise. Fenomenul de absorbţie este intensificat prin multiplele defecte de structură, de fisurile existente în cristal sau de impurităţile chimice incluse în cristal. În funcţie de natura radiaţiilor absorbite sau emise se obţin spectrele atomice sau moleculare, folosite deseori în explicarea culorii mineralelor.

Lumina albă este o combinaţie a tuturor lungimilor de undă din domeniul vizibil a) spectrului electromagnetic (fig. 52). De aceea tot ce se vede cu ochiul liber ca alb, este rezultatul combinaţiilor de fotoni de diferite energii cuprinse între 0,32—0,61 eV (cu lungimi de undă între 390 şi 760 nm).

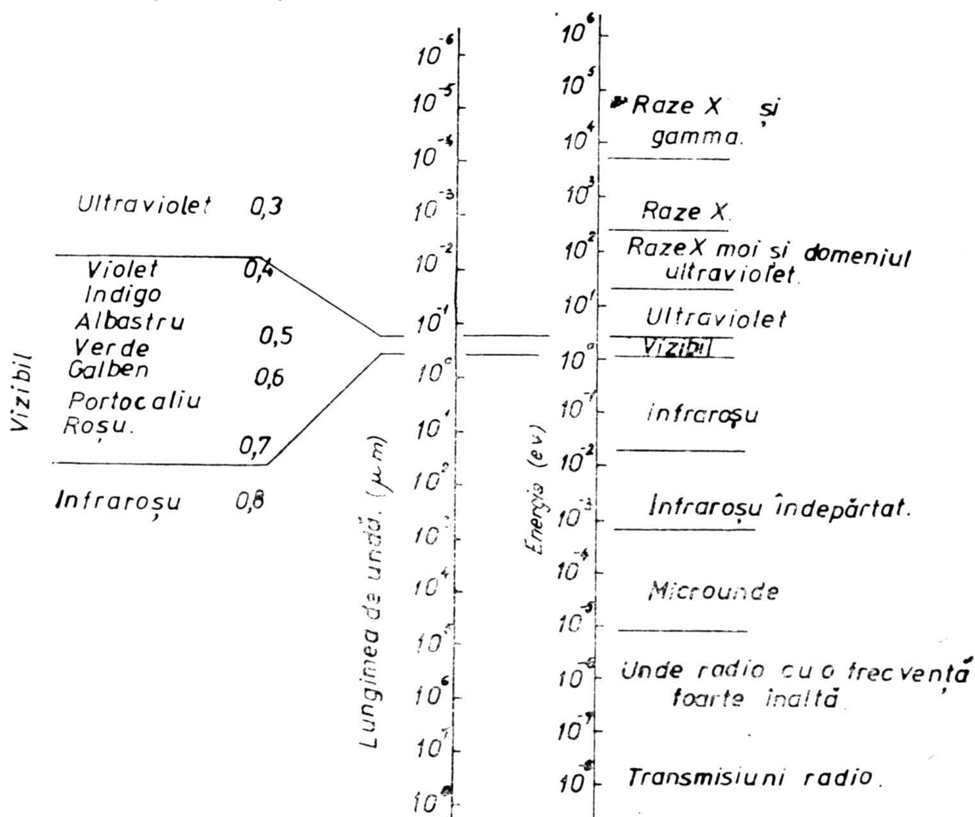


Fig. 52. Spectrul electromagnetic. Diferitele domenii ale radiaţiilor electromagnetice (1 eV = 1,24 μm).

Culorile spectrului luminii albe trec dintr-una în alta prin intermediul unei mari game de culori. Se disting net culorile roşu, portocaliu, galben, verde, albastru, indigo şi violet.

Spectrul de absorbţie produs de un mineral este în strînsă legătură cu tipurile de ioni din reţeaua cristalină şi de tipul de legătură chimică

stabilit între particulele specifice rețelei cristaline. În fig. nr. 53 este redată diagrama de absorbție și transmisie a radiației la diferite substanțe cristaline deosebite din punct de vedere chimico-structural.

Dacă urmărim comportarea ionilor cu configurație de gaze nobile constatăm că acestea în general sînt lipsite de culoare. Se explică această comportare prin aceea că energiile orbitalului p sînt considerabil mai mari decît energia fotonilor din domeniul vizibil astfel încît fotonii sînt transmiși ca atare prin ionii acestor elemente.

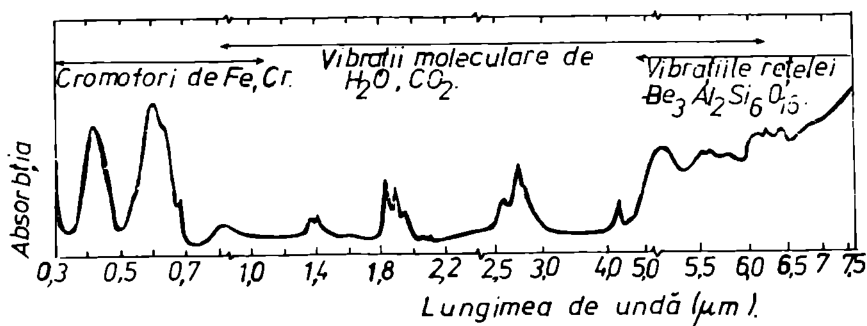


Fig. 53. Spectrul de absorbție al berilului. Absorbție minimă (maximum de transparență) la 0,5 μm, și absorbție maximă (minimă transparență la 0,4 μm. (După D. L. Wood și K. Nassau).

La examinarea comportării fotonilor din spectrul vizibil asupra metalelor tranziționale, constatăm mai întîi rolul deosebit de important jucat de electronii din orbitalul d. Figura nr. 54 reprezintă orbitalii d, direcționați spațial. Problema care se ridică este legată de modul în care electronii de pe acești orbitali se comportă în interacțiunea lor cu un cîmp de ioni negativi. Între sarcina negativă a particulei din cîmpul ionic și electronii orbitalului d, apar respingeri. Deci cu cît orbitalul se va găsi mai aproape de particulele negative, el va fi mai destabilizat ca urmare a interacțiunii dintre acestea. Dispoziția electronilor orbitali d prezintă pe, coordonate o dispoziție octaedrică, cu o primă categorie de tip d_{xy}. d_{yz}, d_{zx}, (fig. 55— a, b, c) la care energia orbitalilor este echivalentă. La fiecare dintre aceste trei cazuri, — două dintre sarcini se găsesc de o parte și de alta a planului orbitalului, iar celelalte patru în planul orbitalului și anume între lobii orbitalului respectiv. Interacțiunea celor 6 sarcini în orbitalii — d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} este de același tip, influența celor 6 sarcini manifestîndu-se cu aceeași intensitate deci cu aceeași valoare a energiei. A doua categorie de orbitali sînt de tip $d_{x^2y^2}$ și d_{z^2}. Aici, acțiunea sarcinilor negative asupra orbitalului $d_{x^2y^2}$ este ușor diferită de cea existentă pe orbitalul d_{z^2} (fig. 55 d și e). La $d_{x^2y^2}$, remarcăm existența a două dintre sarcini care se află de o parte și de alta a planului orbitalului iar celelalte patru sarcini ale octaedrului sînt plasate în planul orbitalului și plasați pe axele lobilor

orbitalului și foarte aproape de aceștia ; de aici energia celor 6 sarcini asupra $d_{x^2-y^2}$ este mai mare decît cea manifestată în orbitalii, d_{xy}, d_{yz} și d_{zx}. Și orbitalul d_{z^2} care are o energie apropiată de a orbitalului $d_{x^2y^2}$ va arăta o energie mai mare decît aceea a orbitalilor d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}. La interacțiunea acestor orbitali $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} cu particulele negative din cîmpul ionic ei vor fi mai puternic destabilizați în contradicție cu destabilizarea observată la d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}. Această diferență de energie a orbitalilor este notată cu Δ_0 și depinde de intensitatea cîmpului de sarcini negative, de ionii plasați în cîmpul de sarcini negative a orbitalilor d (de cîmpul de liganzi). Putem vorbi deci de cîmp de liganzi

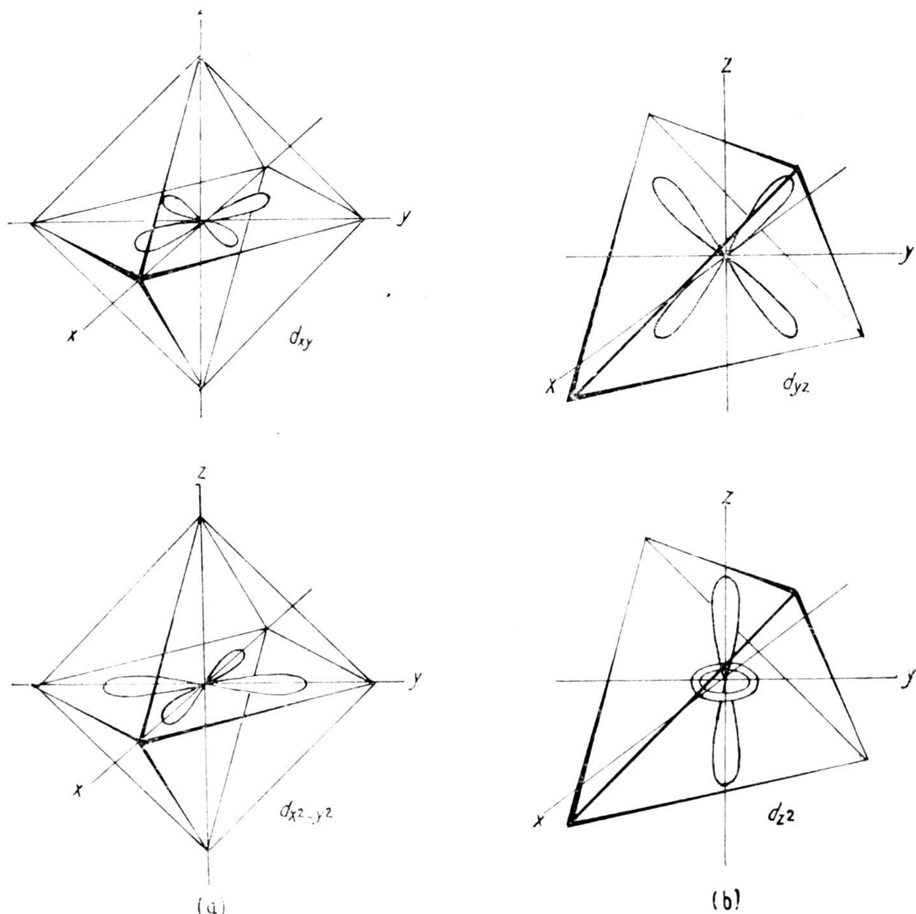


Fig. 54. Coordonația polihedrală și orbitalii d. (După Burns, 1970) : a) orbitali octaedrici ; b) orbitali tetraedrici.

puternici (Δ_0 = mari) și cîmp de liganzi slabi (Δ_0 = mici). Dacă o energie a orbitalilor d în cîmpul sferic este luată drept referință, atunci energia orbitalilor $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} este de $3/5\ \Delta_0$ iar a orbitalilor d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} este de $2/5\ \Delta_0$.

Energia orbitalilor d variază în funcţie de simetria cîmpului ionic (fig. 55). Diferenţele de energii a orbitalilor d, pentru simetria în coordonate tetraedrice se notează Δ_t, în coordonate cubice Δ_c etc. Astfel la un complex tetraedric situaţia este inversă faţă de cea din cîmpul ionic cu simetrie octaedrică, anume orbitalii $d_{x^2-y^2}$ şi d_{z^2} sînt mai stabili (mai

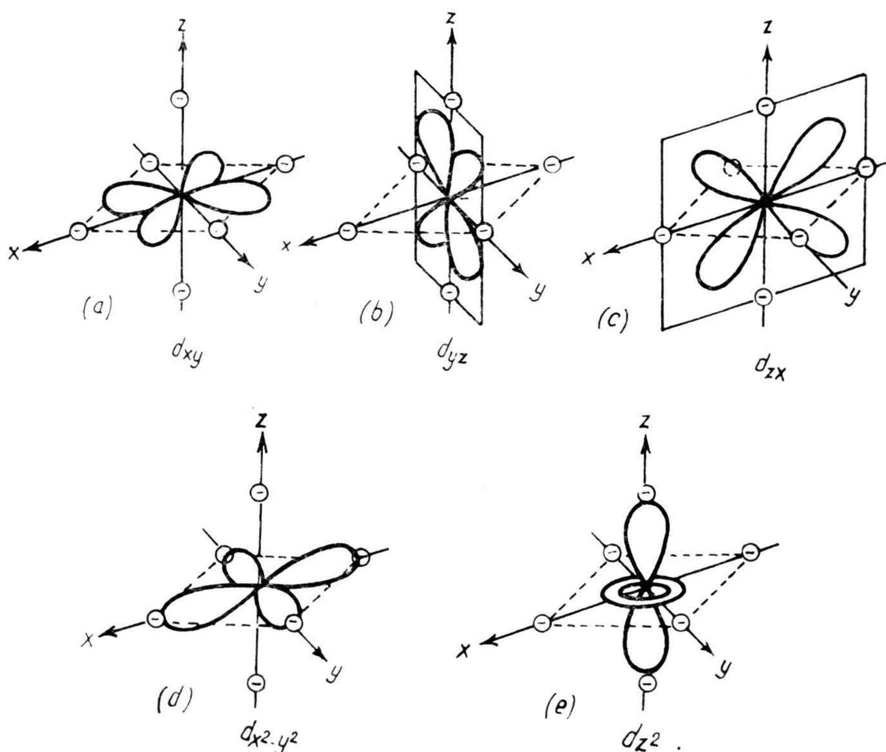


Fig. 55. Orbitali d în cîmp octaedric de liganzi.

greu destabilizaţi) în raport cu orbitali d_{xy} şi d_{zx}. Energia relativă a cîmpului ionic de coordonate tetraedrice este egală cu 4/9 Δ_0, iar pentru simetria cîmpului de coordonate cubice este egală cu 8/9 Δ_0 (fig. nr. 56).

Valorile Δ_0 obţinute experimental cresc de la prima, la a doua şi apoi la cea de a treia serie de elemente tradiţionale, ex. : Co cu $\Delta_0 = 66$ kcal/mol, Rh cu $\Delta_0 = 97$ kcal/mol, Ir cu $\Delta_0 = 117$ kcal/mol.

În mecanismul de completare a orbitalilor d, electronii se dirijează iniţial spre orbitalii cu energii joase. Datorită efectului de răsucire, specific mişcării electronice se constată că electronii tind să-şi ocupe locuri în orbitali aliniindu-se după o configuraţie paralelă. În tabelul nr. 5 sînt prezentate distribuţiile electronilor în orbitalii d în corelaţie cu stabili-

tatea energetică pentru seriile de elemente tranziţionale cu simetrie a cîmpului ionic octaedrică şi anume la acele elemente cu electroni cu configuraţii de răsucire mare.

Tabelul nr. 5 a

Nr. de electroni pe orbitali d	Ioni	d_{xy}	d_{zx}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	Nr. electroni impari	CFSE c)
0	Ca^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}						0	0
1	Ti^{2+}, V^{3+}	↑					1	0
2	Ti^{3+}	↑	↑				2	$2/5\,\Delta_0$
3	Y^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	↑	↑	↑			3	$4/5\,\Delta_0$
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}, (b)	↑	↑	↑	↑		4	$6/5\,\Delta_0$
5	Mn^{2+}, Fe^{3+} (b)	↑	↑	↑	↑	↑	5	$3/5\,\Delta_0$
6	Fe^{2+}, Co^{3+}, Ni^{4+}(b)	↑↓	↑	↑	↑	↑	4	$2/5\,\Delta_0$
7	Co^{2+}, Ni^{3+} (b)			↑	↑	↑	3	$4/5\,\Delta_0$
8	Ni^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2	$6/5\,\Delta_0$
9	Cu^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1	$3/5\,\Delta_0$
10	Zn^{2+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0

a) După Burns 1970

b) în plus se adaugă ioni cu spin de configuraţie scăzută

c) CFSE = stabilitatea energetică a cîmpului cristalelor.

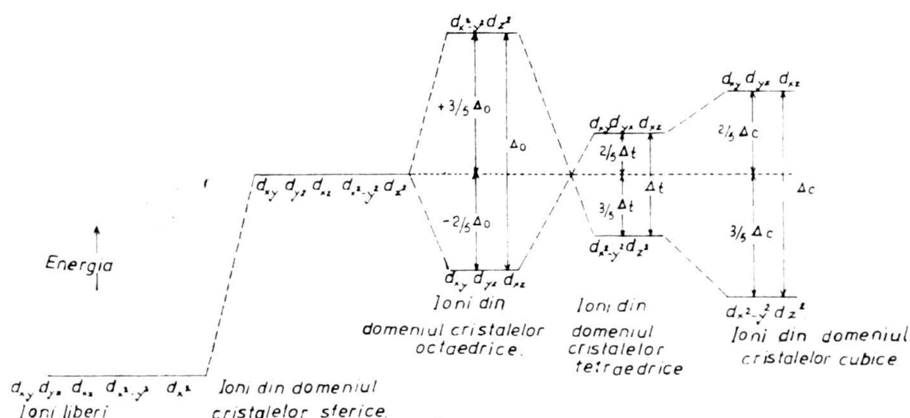


Fig. 56. Desfăşurarea domeniului cristalin. Un domeniu cristalin hipotetic de formă sferică face să crească starea de energie a orbitalilor d mai sus de starea liberă a ionului. Domeniul cristalin octaedric, tetraedric şi cubic împarte orbitalii d printr-o cantitate Λ. Culoarea apare datorită valorilor Λ ce apar în spectrul vizibil sau a vizibilului apropiat.

Reducerea simetriei legăturilor prin deformarea sistemului octaedric (fig. nr. 57) suplimentează neuniformitatea orbitalilor d ; ea este funcţie de numărul de electroni pe orbitalii d, la ionii metalelor tranziţionale, apar modificări în stabilităţile energetice a cîmpului ionic, conducînd chiar

la schimbarea tipului de coordonare. Diferențele de energii dintre orbitalii d ai metalelor tranziționale în cristale sînt influențate în afară de numărul de electroni d, de numărul de coordonare al elementului (cation) în rețea, de distanța și de natura legăturii cation—anion, de încărcătura cationului și de simetria legăturilor coordinative.

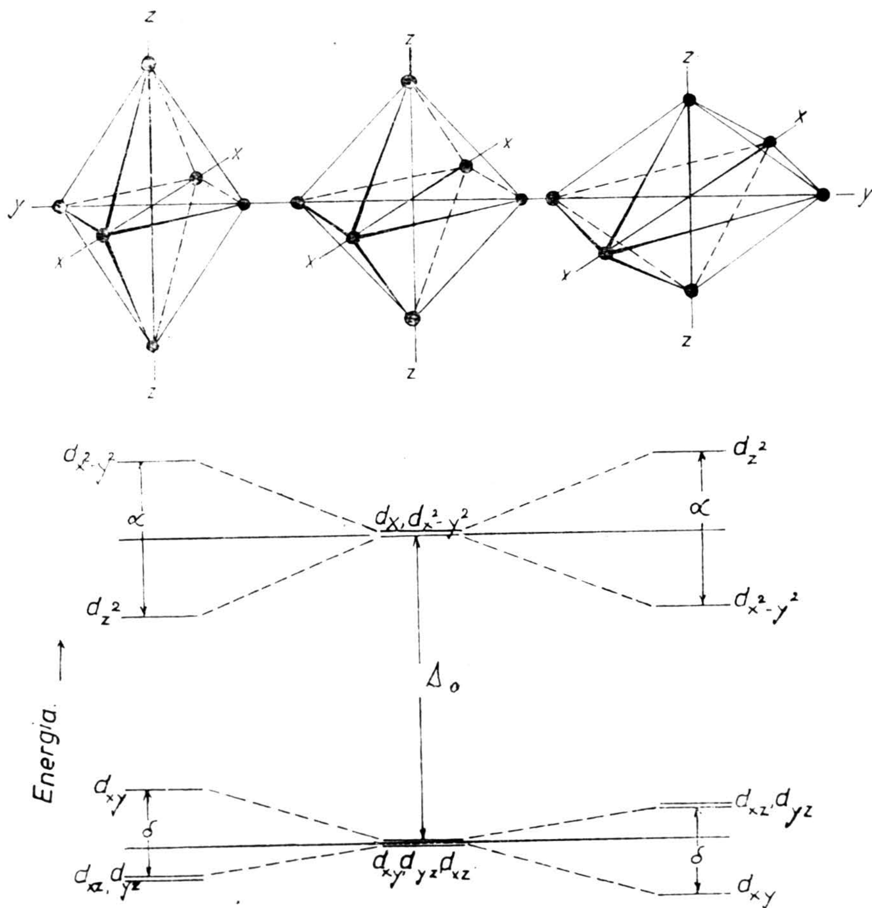


Fig. 57. Distorsiunea produce destabilizări în orbitalii d.

4.1.2. Culoarea și urma mineralelor

4.1.2.1. Noțiuni generale

Culoarea este o proprietate optică aparentă care reprezintă efectul unui proces de absorbție selectivă a razelor monocromatice din componența luminii albe. S-a arătat că sub acțiunea unei energii radiante, în structurile electronilor diferitelor elemente se produc unele modificări, evidențiate prin fenomenele de absorbție și emisie. S-a precizat de asemenea

că lumina albă este o combinaţie a tuturor lungimilor de undă din domeniul vizibil. Dacă asupra unui mineral se dirijează un fascicol luminos, unii fotoni vor avea energii mai mici decît energiile orbitalilor elementelor din reţea în timp ce alţii vor avea energii mai mari. În aceste condiţii în urma interacţiunii cu electronii orbitali fotonii din prima categorie vor fi transmişi iar cei din categoria a doua vor fi împrăştiaţi cu unghiuri φ diferite şi energii diferite. În situaţiile în care elementele componente din reţea au energii pentru orbitalii lor mai mari decît energia fotonilor din domeniul vizibil, mineralele respective vor apărea incolore (mineralele constituite în principal din elemente alcaline şi alcalino-teroase). Pentru mineralele constituite din elemente multielectronice elementele tranziţionale — interacţiunea fotoni (din domeniul vizibil) şi electroni (ai elementelor) este mult mai complexă. Aceste minerale tind să se coloreze, una din cauzele principale care explică coloraţia fiind modificările produse în orbitalii d, ai elementelor, în urma interacţiunii lor cu fotonii din domeniul vizibil. În urma acestor modificări o parte a spectrului vizibil este absorbită de către mineral iar altă parte este transmisă. Culoarea pe care o capătă mineralul este reprezentată din combinaţia lungimilor de undă a spectrului vizibil transmisă de mineral. Variatele tonuri de culori apărute sînt determinate de tipul de ion din mineral, adică de valorile energiilor orbitalilor elementelor care suferă destabilizări la impactul cu fotonii. Dacă aceste energii sînt spre exemplu cuprinse între 0,5 şi 0,6 eV (lungimea de undă 600—700 n.m.) asistăm la producerea unei absorbţii puternice în partea de roşu terminal a spectrului vizibil şi deci mineralul poate apărea colorat în tonuri de albastru. În cazurile mineralelor constituite din tipuri de ioni cu absorbţie maximă în partea albastru terminal, a spectului vizibil vom asista la producerea pentru mineralul respectiv a unei culori în tonuri de roşu. Culoarea pe care o poate căpăta un mineral cu Fe^{2+} în constituţia sa chimică, este de regulă verde datorită faptului că absorbţia cea mai accentuată produsă de orbitalii d se află în zona infraroşu apropiat, absorţie care se întinde şi spre zona roşie a spectrului vizibil. În felul acesta este explicată culoarea verde intens caracteristică olivinelor bogate în Fe^{2+}.

Există elemente din grupele tranziţionale care prezintă mai multe stări de ionizare (ex. : Fe^{2+} şi Fe^{3+}). Coloraţia prezentată de acele minerale care conţin simultan ambele stări de oxidare ale elementului, este determinată atît de deformările în simetria orbitalilor d. ai elementului (neuniformizaţi electronii de pe orbitali) cît şi datorită transferului de sarcină de la un ion la altul. În exemplul, dat prin procesul de oxido-reducere, un electron poate fi transferat astfel încît ionul de fier să cedeze sau să primească electron, oxidînd sau reducînd elementul de bază ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ sau $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$). Acest proces de transfer de sarcină dă orbitalilor energii similare energiilor din spectrul vizibil deci suplimentează deformările orbitalilor şi neunfiormitatea dispoziţiei electronilor de octaedrii de sarcini ai orbitalilor d. De aici apariţia de coloraţii

închise (tonuri de cenușiu, cenușiu brun etc.) întîlnite la numeroase minerale feromagneziene din clasa oxizilor sau clasa silicaților.

La producerea culorilor așa cum s-a mai arătat intervin și alți factori care țin de tipul de rețea al minereului, de tipul de legătură chimică, de numărul de coordonare al elementului, de distanțele cation—anion etc. Multitudinea de factori care acționează în procesul de colorare a diverselor minerale (există numeroase culori care nu au putut fi total explicate prin mijloace fizice) a făcut ca și în prezent în mineralogie să se mențină în clasificarea culorilor mineralelor, clasele instituite de Fersman, care sprijină și nu contrazic elementele teoretice discutate.

4.1.2.2. Tipuri de culori

Mineralogii disting trei principale clase de compuși minerali colorați, idiocromatici, allocromatici și pseudocromatici.

Culori idiocromatice (idios = propriu). Un mineral este considerat colorat idiocromatic, în cazurile în care o parte importantă din constituția sa este dată de prezența unor elemente din grupele metalelor tranziționale (ioni multielectronici. cu orbitali d, capabili să producă efecte de absorbție, fenomen generator de culoare). Aceste metale sînt cunoscute sub numele de „cromofori". Exemple de astfel de minerale colorate idiocromatic întîlnim în special la clasa silicaților ; olivina, piroxenii, amfibolii etc. În natură există un număr relativ restrîns de minerale idiocromatice colorate astfel datorită prezenței cantitative a cromoforilor. Tot ca substanțe colorate idiocromatic sînt considerate și mineralele colorate a căror colorație este explicată prin unele particularități ale structurii de rețea, determinate de transferul de electroni între ionii rețelei. Este vorba aici de colorația albastră observată la halit, mineral deobicei incolor. Ca element principal în compoziția sa chimică intră Na, element care face parte din grupa elementelor cu configurație de gaze nobile. Culoarea albastră idiocromatică se datorează transferului de elecroni către ionii de sodiu, transfer care conduce la apariția de atomi de sodiu (neutrii) care ies de sub influența forțelor de legătură ale structurii reticulare specifice mineralului și se plasează în rețea în diferite goluri ale structurii (defecte de structură). O astfel de colorație idiocromatică obținută prin transfer de electroni se realizează și în mod artificial cînd mineralul este supus acțiunii substanțelor radioactive (bombardat prin radiații γ). Tot ca substanțe colorate idiocromatic sînt considerate și mineralele care prezintă în structura lor cristalină, ioni sau grupe de ioni plasate în intervalele libere ale rețelei cristaline. Asemenea situații sînt întîlnite în special la unele minerale silicatate care în timpul procesului de cristalizare încorporează un anion suplimentar ca de exemplu Cl^- sau SO_4^{2-} care aduc energii suplimentare în rețeaua cristalină. Acești ioni sau grupe de ioni prin energia specifică lor, deformează puternic simetria sarcinilor orbitalilor elementelor de bază, creind posibilitatea de apariție a unor colorații proprii și la acele minerale lipsite în constituția lor de elemente din

grupa cromoforilor. Această colorație idiocromatică este cunoscută și sub numele de stereocromatism : un exemplu de mineral astfel colorat, este lazuritul, mineral intens colorat în albastru. De reținut că acest tip de culoare idiocromatică se caracterizează printr-o deosebită stabilitate în timp.

Culori allocromatice. Allocromatismul (allos = străin) este culoarea pe care o îmbracă unele minerale datorită substanțelor străine care pot apărea în rețeaua cristalului sau în afara acesteia. Substanțele străine pot fi reprezentate prin elemente chimice (intrate în rețea datorită fenomenului de izomorfism izo sau heterovalent), prin faze solide minerale reținute de mineral, ca urmare a unui fenomen de sincristalizare (cînd fragmentele de minerale străine sînt reținute în masa mineralului gazdă neorientate sau orientate pe direcția planelor de separație și de clivaj) sau ca urmare a unor impurificări mecanice a mineralului gazdă (cu substanțe minerale străine, legate genetic de mediile în care s-a desfășurat procesul de formare al mineralului).

Apariția culorii allocromatice prin fenomenul de izomorfism este impusă de includerea în rețeaua mineralului în spațiul aparținînd unui ion cu configurație de gaz nobil, a unui, sau mai mulți ioni multielectronici (metale tranziționale-cromofori). În urma acestui schimb izomorf mineralul care inițial era incolor apare diferit colorat. Sînt implicate aici fenomenele de absorbție în orbitalii d, și deformările cîmpului electronic, octaedric (tetraedric și cubic), produse în rețeaua mineralului de cromoforul introdus și evidențiate prin apariția unor culori.

Există și situații în care culoarea allocromatică este determinată de înlocuirea dezordonată a elementelor incolore din rețea cu elemente cromofore. Obținerea culorii este legată în acest caz și de interacțiunea dintre element—element. Cromoforul cel mai reprezentativ pentru apariția unor astfel de culori este cromul, care în cantități foarte mici determină formarea unor culori intense. Capacitatea de colorat a acestui element este probată prin faptul că, dacă adăugăm un conținut mic de cca. 0,1% Cr_2O_3 unui mineral incolor — ca Al_2O_3 (corindonul) acesta se colorează în roșu aprins (metodă folosită în obținerea rubinelor sintetice). Studiile structurale efectuate au arătat că distanța dintre doi ioni de crom în rețeaua corindonului este de 20 A⁰ deci cu mult mai mare decît suma razelor ionilor Cr^{3+} și Al^{3+}. Raza ionului de Cr^{3+} este $Cr^{3+} = 0,66$ A⁰, iar $Al^{3+} = 0,51$ A⁰. Rezultă că ionii de crom se deosebesc esențial de ionii de aluminiu prin configurația păturilor electronice. Cîmpul electronic din structura ionului de crom acționează asupra ionilor de aluminiu produce puternice perturbări în simetria cîmpului electronic orbital al ionilor de Al^{3+}. În ciuda stării reduse de dispersare a ionilor de Cr^{3+} în rețeaua corindonului, ei exercită o influență puternică asupra tuturor orbitalilor ionilor de Al^{3+} din întreaga rețea.

Prezența ionilor de crom în diferite minerale generează tipuri variate de culori. Această variație, este determinată pe de o parte de starea de oxidare diferită a ionului de crom iar pe de altă parte de tipul de cation principal prezent în mineralul incolor, și mai precis de gradul lui de

polarizare. Astfel apariţia Cr^{6+}, sub forma anionului CrO_4^{2-}, dă mineralului culoarea galbenă iar prezenţa acestui ion de crom alături de un cation puternic polarizat Pb^{2+} dă mineralului o culoare roşu portocaliu (exemplu la crocoit). La diferitele specii de minerale din grupa granaţilor prezenţa urmelor de Cr^{3+} determină variate culori în tonalităţi de roşu şi verde.

Cromoforii cei mai importanţi sînt prezenţi în tabelul nr. 6.

Tabelul nr. 6

Cromofor	Culoare	Exemple
Fe^{2+}	verde	microclin
Fe^{3+}	roz pînă la roşu	calcit, cuarţ, microclin, disten
	verde gălbui	corindon
Cr^{3+}	roşu	conrindon (sintetic-rubin) alexandrit
	verde	beril (smarald) alexandrit
Ti^{3+}	albastru deschis	corindon (sintetic-safir) disten
	roşu	corindon (sintetic-rubin)
Ni^{2+}	galben	corindon (sintetic)
V^{3+}	verde	corindon (sintetic)
Fe^{3+} şi Fe^{2+}	albastru deschis	corindon (sintetic-safir)
	galben verzui	corindon
Ti^{3+} şi Fe^{2+}	albastru deschis	corindon (sintetic-safir)

Culorile allocromatice produse de prezenţa unor substanţe străine în defectele de reţea, sau în afara acestora (impurităţile mecanice) arată diferite culori în funcţie de structura chimică a impurităţii şi în tonuri frecvent pastelate. Printre principalele minerale colorate allocromatic amintim: varietăţile de cuarţ, ametist = violet, citrin = auriu, morion = cenuşiu ; speciile de calcit, cristale de calcit colorate în roşu (datorită incluziunilor de Fe^{3+}), cristale colorate în roz (datorită incluziunilor de mangan) cristale colorate în brun (datorită incluziunilor cărbunoase) ; cristalele de halit, colorate în alb cenuşiu sau brun (datorită unor incluziuni fine de substanţe organice sau anorganice).

Substanţele străine sînt de diferite dimensiuni şi fin dispersate în masa cristalului. Uneori aceste incluziuni au dimensiuni mai mari, şi devin vizibile cu ochiul liber, este cazul incluziunilor de actinot în cristalele verzui, de cuarţ sau a incluziunilor de sulfuri în cristalele negre de calcit.

Fenomenul de allocromatism nu este caracteristic numai mineralelor cristalizate, culorile allocromatice sînt întîlnite şi la substanţele amorfe (gelurile de silice). În aceste cazuri substanţele străine sînt foarte fine şi puternic împrăştiate în masa coloidului. Este vorba de regulă, de dispersarea hidroxizilor bruni de fier, oxizi roşii de fier, oxizi negrii de

mangan sau diferitele substanţe organice, fin diseminate fie în întreaga masă a materiei, fie în benzi paralele sau concentrice (agatele şi onixurile).

Culori pseudocromatice. La anumite minerale transparente se mai observă uneori aşa-numitul joc de culori, determinat de reflexia şi interferenţa repetată a undelor luminoase pe suprafeţele interioare ale planurilor de clivaj sau pe suprafeţele de separaţie impuse de existenţa diferitelor incluziuni din minerale. Acest fenomen este cunoscut sub numele de pseudocromatism iar exemplul tipic îl constituie labradorul. Pe suprafeţele lustruite sau pe colţuri se observă reflexe albastre, verzi, ca efect al reflexelor şi interferenţelor pe suprafeţele de clivaj perfect, pe planele căruia s-au insinuat foiţe foarte fine de ilmenit.

4.1.2.3. **Aprecierea culorilor**

În practică pentru determinarea culorilor se recurge la aprecieri comparative cu culoarea unor obiecte sau substanţe binecunoscute. Pentru o diferenţiere mai exactă a culorilor se utilizează de multe ori şi denumiri duble : alb-lăptos, galben de miere, galben de alamă, roşu-carmin, verde de smarald, verde de măr, brun-ciocolatiu etc.

Iată principalele culori şi principalele minerale etalon care pot fi identificate pe baza culorilor caracteristice : violet-ametistul ; albastru-azuritul ; verde-malachitul ; galben-auripigmentul ; portocaliu-crocoitul ; roşu-cinabrul ; brun-varietăţi spongioase de limonit ; galben brun-varietatea de limonit ocros ; alb de staniu-mispichelul ; cenuşiu de plumb-molibdenitul ; albastrul indigo-covelina ; roşu arămiu-cuprul nativ · galben de alamă-calcopirita ; auriu metalic-aurul.

4.1.2.4. **Culoarea urmei mineralelor**

Sub această denumire se înțelege culoarea pulberii fine a unui mineral, care se obţine la trasarea cu mineralul, a unei linii pe suprafaţa mată a unei plăci de porţelan, sau la sfărîmarea mineralului prin forţe exercitate din exterior.

În unele cazuri culoarea urmei (pulberea de mineral) coincide cu culoarea mineralului ; de exemplu : la cinabru urma are culoarea roşie, la magnetit urma este neagră, la lazurit urma este albastră. În alte cazuri se observă o diferenţă netă între culoarea mineralului şi culoarea urmei, Astfel hematitul colorat în cenuşiu de oţel, lasă urmă roşie, iar la pirită colorată în galben de alamă urma este neagră.

Trebuie menţionat că majoritatea mineralelor colorate, transparente sau semitransparente nu lasă urmă sau lasă urmă slabă, culoarea urmei fiind importantă numai pentru determinarea mineralelor opace sau semitransparente colorate intens şi nu prea dure.

Luciul şi culoarea macroscopică a mineralelor

LUCIU METALIC

Alb de staniu sau argintiu : argint, stibiu, arsen, allemontit, mercur, arsenopirită, löllingit, bismut, cobaltină, skutterudit, smaltină.
Alb cenuşiu cenuşiu : galenă, stibină.
Cenuşiu de oţel : platină bournonit.
Cenuşiu-albăstrui : galenă, molibdenit, stibină.
Cenuşiu închis : platină, enargit, grafit, calcozină, covelină, bornit.
Roşu de cupru : cupru.
Roşu-cenuşiu : bornit.
Galben-bronziu : calcopirită, pirită, marcasită, pirotină, millerit.
Galben-auriu : aur, calcopirită.

LUCIU SEMIMETALIC

Negru : hematit, ilmenit, rutil, uraninit, manganit, wolframit, goethit, magnetit, columbit, piroluzit, calcozină.
Negru-roşcat sau cafeniu : rutil, goethit, tantalit, hübnerit.
Roşu-negricios : rutil, pirargirit.

LUCIU ADAMANTIN

Negru : casiterit, rutil, zircon, blendă, diamant.
Alb sau incolor : diamant, ceruzit, zircon, casiterit, scheelit, anglezit.
Cafeniu : sfen, monazit, zircon, vanadinit, wulfenit, casiterit, blendă, rutil, diamant, ceruzit, scheelit.
Roşu-cafeniu : rutil, monazit, blendă, zircon, vanadinit, cuprit.
Roşu : realgar, cinabru, cuprit, rutil, vanadinit.
Portocaliu : crocoit, zircon, wulfenit, scheelit, mimetit, auripigment.
Galben : sfen, wulfenit, blendă, auripigment, rutil.
Verde : zircon, andradit, vanadinit, sfen, blendă.

LUCIU GRAS

Alb sau incolor : apatit nefelin, witherit, halit, gips.
Negru-cafeniu : wurtzit.
Cafeniu : axinit, willemit, serpentină, piromorfit.
Portocaliu sau galben : sulf, auripigment, blendă, willemit, serpentină.
Verde : willemit, apatit, piromorfit, serpentină.
Albastru : sodalit.

LUCIU STICLOS

Negru : spinel, cuarţ, opal, hornblendă, turmalină, olivină, andradit, fayalit.
Cenuşiu : corindon, smithsonit, stronţianit, kernit, wavelit, cuarţ, grossular.
Alb sau incolor : corindon, diaspor, fluorină, calcit, dolomit smithsonit, hemimorfit, aragonit, stronţianit kernit, ulexit, colemanit, baritină, celestină, gips, leucit, albit, opal, cuarţ, microlin, scapolit, stilbit, analcit, natrolit, tremolit, jadeit, beril, forsterit, topaz, grossular.
Cenuşiu : corindon, diaspor, crisoberil, calcit, siderit, smithsonit, andradit, dolomit, baritină, cuarţ, opal, stilbit, axinit, turmalină, epidot, clinozoizit, fayalit, andaluzit topaz, staurolit, almandin, grossular.
Roşu : corindon, diaspor, spinel, fluorină, turmalină, rodocrozit, opal, andaluzit, almandin, spesartin, grossular, microclin. scapolit, chabasit, beril.
Portocaliu : corindon, calcit, stilbit, topaz, spessartin.

Galben : corindon, crisoberil, fluorină, calcit, smithsonit, aragonit, colemanit, baritină, apatit, cuarț, opal, ortoclaz, scapolit, spodumen, beril, topaz, andradit, datolit.
Verde : corindon, spinel, crisoberil, fluorină, smithsonit, vivianit, beril, olivenit, adamit, apatit, wavellit, opal, microclin, tremolit, actinot, fayalit, olivină, epidot, vezuvian, turmalină, dioptaz, jadeit, spodumen, grossular, andaluzit, datolit, andradit.
Albastru : corindon, spinel, fluorină, smithsonit, azurit, baritină, celestină, vivianit, lazulit, scorzalit, sodalit, benitoit, beril, turmalină, disten, topaz.
Purpuriu și violet : corindon, diaspor, spinel, fluorină, vivianit, strengit, apatit, cuarț, spodumen, cordierit, disten.

LUCIU SIDEFOS

Alb sau incolor : brucit, gips, apofilit, stilbit, heulandit, muscovit, albit.
Cafeniu : stilbit, muscovit, biotit.
Roșu : eritrină.
Galben-verzui : torbernit, autunit.
Albastru : disten.
Purpuriu : vivianit.

LUCIU MĂTĂSOS

Albastru : goethit, hematit.
Alb : ulexit, gips, scapolit, tremolit, pectolit, aragonit, calcit, ceruzit, kernit, apatit.
Cafeniu : baritină, calcit.
Roz : scapolit, gips.
Galben : cuarț (ochi de tigru), serpentină (crisotil), gips.
Verde : malachit, actinot, prehnit, wavellit, serpentină, turmalină, diopsid.
Albastru : cuarț (substituind crocidolitul).

LUCIU DE CEARĂ

Albastru : turcoază.
Verde : turcoază, variscit, opal.

LUCIU PĂMÎNTOS

Negru : grafit, piroluzit, uraninit, magnetit, goethit.
Alb : minerale argiloase, anglezit (asociat cu galenă).
Cafeniu : goethit, descloizit, staurolit, andaluzit (chiastolit).
Roșu : hematit.
Verde : variscit, turcoază, annabergit, clorit.
Albastru : lazurit.

4.1.3. Luciul

4.1.3.1. **Principalele elemente care influențează luciul mineralelor**

Calitatea luciului depinde de existența energiilor diferențiate a orbitalilor din structura electronică a elementelor constitutive. Electronii elementelor chimice din rețeaua unui mineral sînt repartizați caracteristic, în structurile reticulare, în funcție de simetria orbitalilor și de tipul de legături dintre particule : ionică, covalentă, metalică, Wan der Walls. Ni-

velul de bază și nivelul stării de excitare a elementului sînt 2 nivele separate prin diferențe de energii specifice, fiecare avînd energii considerabil mai mari decît energiile fotonilor din domeniul vizibil : ex. la mineralele cu legătură metalică în structura lor cristalină. Existența de zone lipsite de energie, creează pe orbitali diferite stări de excitații, cu energii hν care acoperă energiile întregului domeniu al spectrului vizibil. Orice foton din lumina vizibilă care interferează pe suprafața unui mineral cu legături metalice sau parțial metalice poate fi absorbit imediat. Cea mai mare parte din energia absorbită este retransmisă (în deosebi sub acțiunea căldurii) imediat, sub formă de lumină. Aceste energii retransmise se manifestă ca unde reflectate pe suprafața cristalului determinînd luciul metalic (fig. nr. 58). Pe cristalele cu luciu nemetalic fenomenele

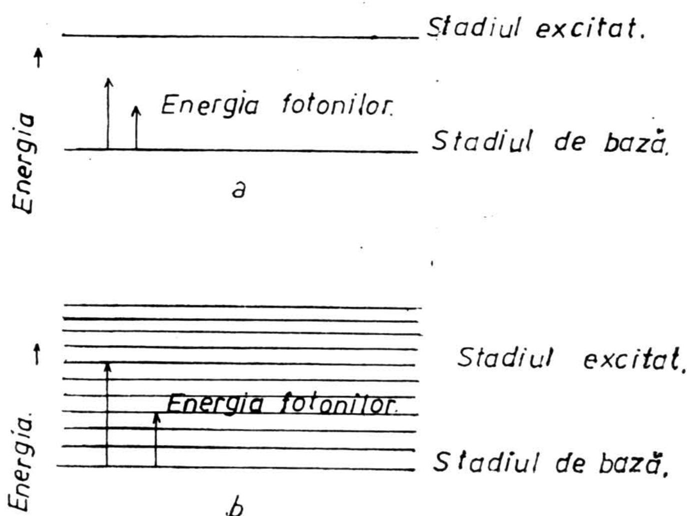


Fig. 58. Luciu metalic și nemetalic : a) luciul nemetalic energia fotonilor din domeniul vizibil este mai mică decît energia de capcană dintre nivelul de bază și nivelul de excitare următor ai electronilor exterior ; b) luciul metalic, cu stadiu de excitare ce au energii ce acoperă întregul spectru vizibil. Fotonii sint absorbiți la suprafață.

care determină luciul necesită explicații în principal pe baza teoriei ondulatorii a undelor luminoase.

Fascicolul luminos care cade pe un astfel de mineral, este parțial reflectat — fascicolul reflectat indicînd aceiași frecvență cu cea a vibrațiilor fascicolului incident. Intensitatea acestui fascicol de reflexie observăm că reprezintă ceea ce numim luciul mineralelor și pe care mineralogii îl exprimă sub forma valorii indicelui de reflexie (R). Acest indice

este dat de raportul dintre intensitatea razelor reflectate (determinată de structura rețelei) Ir și intensitatea razelor luminoase incidente Io.

$$R = \frac{Ir}{Io} \tag{1}$$

Pentru a se calcula intensitatea razelor reflectate se folosește relația :

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2k^2}{(n+1)^2 + n^2k^2} \tag{2}$$

în care n = indicele de refracție, iar k = coeficientul de absorbție al mineralului. Caracterul și intensitatea luciului depind în afară de tipul de structură al învelișurilor electronice ale elementelor de mai mulți factori cum sînt : indicele de refracție, coeficientul de absorbție și caracterul suprafeței, de posibilitatea de a se asocia culorii specifice mineralului, de corelația care se stabilește între valorile indicelui R și a indicelui n, etc.

Indicele de refracție (n) are o influență deosebită asupra luciului mineralelor transparente rămînînd singurul factor operant din relația care exprimă intensitatea indicelui de reflexie, deoarece cel de al doilea termen din relație, k, la corpurile transparente tinde spre zero. În aceste condiții relația ia forma :

$$R = \frac{(n+1)^2}{(n-1)^2} \tag{3}$$

și este cunoscută sub numele de relația lui Fresnel.

4.1.3.2. Tipuri de luciu

Dacă plecăm de la formula (3) și dăm diferite valori lui n, putem urmări dependența lui R în funcție de n. Din graficul din fig. 59 se observă variația caracterului luciului în raport de valorile lui n. În acest sens deosebim următoarele tipuri principale de luciu unele aparținînd cristalelor metalice (A) altele cristalelor nemetalice (B).

A. *Luciu metalic*, specific mineralelor opace care absorb puternic radiațiile luminoase au indici de refracție mai mari de 3 ($n > 3$) și capacitatea de reflexie mai mare de 0,3 ($R > 0{,}3$). Acest tip de luciu este puțin frecvent și se întîlnește la unele elemente native, la o parte din sulfuri și la unii oxizi opaci. În graficul din fig. 59, se remarcă existența unei ramuri a curbei inițial cu R foarte mare ca apoi să descrească brusc în zona cu valori ale indicelui de refracție ($n < 1$) subunitare, deci la $n < 1$ se grupează o serie de elemente native cum sînt Ag (0,18) ; Au (0,36) ; Cu (0,64). Pe ramura slab ascendentă cu $n > 1$, se vor plasa în ordinea creșterii indicilor de refracție piroluzitul, molibdenul, stibina, galena, calcopirita, pirita, bismutul nativ. Ca excepție întîlnim în acest tip de luciu și magnetitul, un termen al seriei spinelilor care prezintă un luciu

metalic/semimetalic determinat de gradul său de opacitate ridicat deşi în raport de valoarea indicelui de refracţie (n = 2,42) ar trebui să fie încadrat în seria mineralelor cu luciu adamantin.

Unele elemente native precum şi unele elemente prezentate la diferite minerale opace, prin energiile orbitalilor ridicate au capacitatea de a

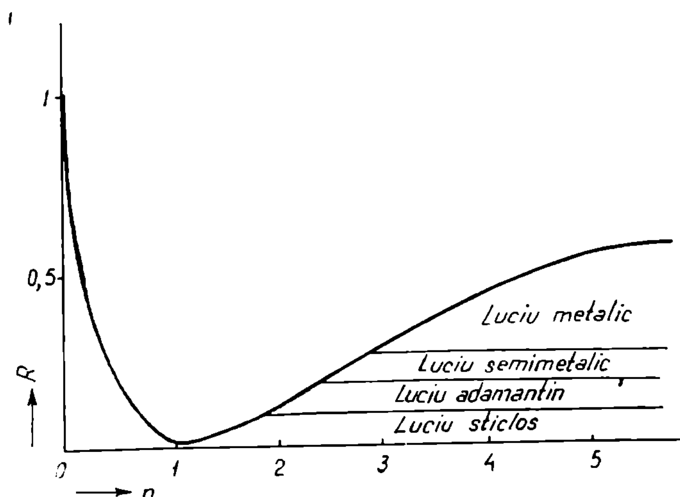


Fig. 59. Curba de variaţie a capacităţii R în raport cu valorile n, a mineralelor.

absorbi aproape total fotonii din domeniul spectrului vizibil. Fotonii cu energii mici acţionează asupra electronilor de pe orbitele exterioare iar fotonii cu energii mai mari acţionează asupra electronilor de pe orbitele cu energii φ ceva mai mici decît a fotonilor incidenţi. Din această interacţiune, energiile fotonilor pot fi absorbite total sau parţial, diferenţa minimă de energie fiind transmisă din mineral, sub formă de radiaţie cu aceeaşi frecvenţă ca şi a fascicolului incident. În funcţie de intensitatea de absorbţie, mineralul este mai opac sau mai puţin opac. Datorită acestor fenomene, substanţele minerale amintite, pot arăta abateri de la tipul de luciu caracteristic impus de valorile indicilor de refracţie.

Luciul semimetalic caracteristic mineralelor transparente sau semitransparente cu indici de refracţie foarte mari 2,60 < n < 3, şi indice de reflexie cuprins între 0,2--0,3. Acest luciu este întîlnit în special la oxizi şi la unele sulfuri care au predominant în compoziţia lor elemente multielectronice. Exemple de minerale cu luciul semimetalic în ordinea creşterii indicelui de refracţie, alabandina (2,70) ; cupritul (2,85) ; cinabrul (2,91) ; hematitul (3,01) etc.

B. *Luciul adamantin* este caracteristic mineralelor transparente cu indici de refracţie mari 1,9 < n < 2,6. Pentru aceste minerale remarcăm şi o intensitate relativ mare, pentru valorile indicelui de reflexie (R)

care variază $0,10 < R < 0,20$, și determină un luciu viu caracteristic. Aici întîlnim un număr redus de minerale, iar dintre acestea amintim : casiteritul (1,99—2,09) ; sulful nativ (2,20) ; blenda (2,30—2,40) diamantul (2,40—2,46) ; rutilul (2,62). La aceste minerale energiile fotonilor din domeniul vizual sînt mai mici decît energia φ a electronilor orbitali, fapt pentru care majoritatea fotonilor străbat mineralul, iar radiațiile transmise au energii ridicate.

Luciul sticlos este propriu mineralelor transparente cu valori pentru indicii de refracție mai mici anume $1,30 < n < 1,90$; și pentru $0 < R < 0,1$. În general mineralele cu luciu sticlos au o rețea de tip ionic. Exemple de minerale cu luciu sticlos : halogenuri, carbonați, sulfați, azotați, fosfați, silicați, unii oxizi și sticlele naturale și cele sintetice. Dintre acestea amintim criolitul (1,34—1,36) ; fluorina (1,43) ; ortoza (1,50) ; cuarțul (1,54) ; spinelul (1,73) ; corindonul (1,77) ; granații (1,84—1,90). Majoritatea acestor minerale conțin în componența lor chimică ioni cu configurație de gaz nobil, deci cu energii mari ale electronilor de pe orbitali față de fotonii luminii și care în aceste condiții sînt transmiși în totalitatea lor prin mineral.

. *Coeficientul de absorbție* poate juca un rol important în determinarea capacității de reflexie care, la mineralele cu absorbție puternică, se calculează așa cum s-a arătat prin relația (2)

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2k^2}{(n+1)^2 + n^2k^2}$$

Cînd coeficientul de absorbție are o valoare apreciabilă $5 < k < 7$ valcarea sa domină întregul raport. Această situație este specifică pentru reflexia pe suprafața elementelor native metalice unde coeficienții de absorbție sînt diferiți în funcție de structura învelișurilor electronice ale elementelor și cînd luciul se asociază și cu culoarea vie caracteristică metalului se obțin așa numitul luciu-colorat întîlnit la aur, la argint, la cupru etc. Un exemplu sugestiv al modului în care absorbția radiațiilor incidente scade influența indicelui de refracție modificînd valoarea luciului, îl oferă așa cum s-a mai arătat magnetitul, care deși prezintă $n < 2,42$ datorită gradului ridicat de absorbție în orbitalii cu energii ridicate ai elementului metalic, determină pentru indicele de reflexie a luminii retransmise valori ridicate, astfel încît magnetitul arată un luciu metalic/semimetalic și nu adamantin conform valorii indicelui de refracție.

Caracterul suprafeței. Tipurile de luciu discutate se referă la suprafețele de cristal perfect netede sau lustruite, așa cum apar ele pe unele fețe naturale ale mineralelor sau pe suprafețele de clivaj ale acestora. Dacă mineralul la presiune prezintă în spărtură o suprafață neregulată, sau concoidală, luciul sticlos care este cel mai răspîndit (70% din minerale) sau luciul adamantin, capătă o nuanță particulară deoarece datorită neregularităților, oricît de fine, lumina reflectată își pierde uniformitatea suferă o difuzie (dispersie) ceea ce conduce la apariția unui *luciu gras*. Rezultă că la același mineral putem vorbi de existența a două tipuri de luciu de exemplu la cuarț sticlos pe suprafețele netede și gras

în spărtură. Luciul gras mai apare la halit pe suprafețele vechi de clivaj corodate de umiditatea atmosferică sau la sulf pe spărturile concoidale.

Suprafețele cu asperități prezintă un luciu de ceară caracteristic mai ales maselor criptocristaline și gelurilor solide slab colorate.

Dacă mineralul prezintă o porozitate accentuată lumina transmisă este dispersată în toate direcțiile iar porii cu dimensiuni submicroscopice acționează asupra radiațiilor luminoase ca niște capcane pentru lumină rezultînd astfel un luciu mat caracteristic îndeosebi la cretă, caolin, bauxită, piroluzitul pulverulent, limonit etc.

La mineralele care au morfologic o structură fibroasă cu o dispoziție paralelă a fibrelor se observă existența unui luciu mătăsos. Acest luciu îl remarcăm îndeosebi la asbest, gips fibros etc.

Mineralele cu structură cristalină stratificată care arată un clivaj perfect prezintă un luciu sidefos. Acesta este caracteristic perlelor și sidefului care îmbracă interiorul valvelor lamelibranhiatelor sau al cochiliilor gasteropodelor, fenomen datorat suprapunerilor paralele ale agregatelor lamelare cristaline a mineralului. Pe suprafețele de separare ale lamelor, razele transmise de cristal, sînt reflectate și propagate după o anumită direcție putînd astfel interfera între ele, cu anumite diferențe de drum, ceea ce provoacă și irizațiile specifice acestui tip de luciu.

4.1.4. Transparența

La străbaterea unui cristal de către un fascicol luminos, o parte din radiațiile incidente sînt transmise altele sînt împrăștiate. Radiațiile transmise prezintă energii mai mici față de radiațile incidente. Intensitatea radiațiilor ieșite din mediu dat, (I) este mai slabă decît intensitatea radiațiilor incidente (I_0). Diferența de intensități se exprimă prin coeficientul de transparență al mediului considerat — (a). Mărimea „a" pentru o grosime a stratului egală cu 1 cm este dată de raportul I/I_0.

$$a = I/I_0$$

Coeficientul de transparență depinde de natura chimică a mineralului (structura reticulară, tipurile de legături dintre particule, structurile învelișurilor electronice) de natura radiației incidente etc. Cu cit valoarea lui „a" se apropie de valoarea 1 cu atît mineralul este considerat mai transparent.

În funcție de gradul de transparență cristalele mari de minerale se împart în următoarele grupe :

1. Transparente — exemple : cuarțul, (cristal de stîncă), calcitul (spatul de Islanda) topazul etc.
2. Semitransparente — exemple : smaraldul, blenda, cinabrul, etc.
3. Opace — exemple : pirita, grafitul ,magnetitul etc.

Deși practic nu există minerale perfect opace, există totuși unele minerale în special metalele (chiar în secțiuni subțiri) care lasă în măsură foarte mică să treacă radiațiile luminoase și deci ele apar la observațiile cu ochiul liber, complet opace. De asemenea nu se poate vorbi de substanțe perfect transparente, care să nu absoarbă deloc radiațiile incidente

cum este spre exemplu apa, care se comportă ca un mediu perfect transparent, dar care totuşi în strate groase, absoarbe parţial radiaţii din zona roşie a spectrului solar vizibil, aparînd astfel colorată în albastru.

Există şi minerale care în cristale sau fragmente foarte mari se comportă opac, dar devin transparente cînd sînt trecute în foiţe subţiri sau secţiuni subţiri. Ca exemple putem da biotitul, muscovitul, rutilul.

4.1.5. Luminiscenţa

Unele substanţe cristaline pot emite radiaţii luminoase în domeniul spectrului vizibil, însă sub forme diferite decît emiterile de energii produse de substanţele incandescente. Luminiscenţa este rezultatul unui fenomen iniţial de absorbţie a fotonilor de către mineralele cristalizate; energia este apoi reemisă datorită ciocnirilor create între particule molecule, şi care au ca rezultat transformări ale energiei luminoase în energie termică, apoi în energie chimică sau din nou în energii luminoase cu lungimi de undă din domeniul vizibil (proces de iluminare-luminiscenţă).

Reemiterea luminii absorbite prin tranziţii electronice * (trecerea unui electron de la o stare de excitare la alta), este cunoscută sub numele de fotoluminiscenţă. Fotonii cei mai importanţi în producerea acestui fenomen sînt cei din domeniul ultraviolet şi radiaţiile X, fotoni care furnizează energiile necesare pentru excitarea electronilor plasaţi pe diferitele nivele ale învelişurilor electronice ale elementelor. Electronul care cade sub incidenţa acestor excitaţii, emite radiaţii şi se deplasează continuu pînă la nivelul de bază. În timpul acestor modificări de energii la deplasările pe diferitele nivele se produc fotoni în domeniul vizibil, astfel încît fenomenul de fotoluminiscenţă se manifestă sub formă de lumină albă (fig. nr. 60).

Luminiscenţa produsă instantaneu (pe un interval de $\sim 10^{-8}$s) este cunoscută sub numele de fluorescenţă. Mineralele emit fotoni vizibili doar dacă energia de activizare creşte permanent. Unele structuri cristaline devin capcane pentru electroni excitaţi. Dacă capcana este temporară, electronii excitaţi se întorc pe nivelul lor de bază comportîndu-se ca o acţiune finită. Totuşi luminiscenţa se mai observă şi după încetarea energiei de oscilaţie, a electronului dar care un anumit timp este şi ea total oprită. Fenomenul de micşorare treptată a luminiscenţei şi reemitere întîrziată a radiaţilor poartă numele de fosforescenţă **. În cazurile în care la unele minerale există unele bariere de energie care împiedică electronul excitat să-şi revină la nivelul său de bază asistăm la oprirea fenomenului de luminiscenţă care nu se produce decît prin intervenţia unor factori străini din afară. În cazurile în care electronii excitaţi sînt

* Lumina este absorbită în cuante provocînd modificări în energia de rotaţie, vibraţie electronică a moleculelor. Energia absorbită este cedată zonelor vecine uneori sub formă de energie cinetică (căldură) iar alteori este remisă cu aceeaşi lungime de undă sau cu lungime de undă mai mare (fluorescenţa). Absorbţia unei cuante de lumină nu provoacă în toate cazurile reemiterea de radiaţii luminoase.

** Corpurile fosforescente au proprietatea de a lumina vreme de mai multe ore, mai ales dacă în prealabil au fost supuse unor iluminări puterncie.

trimişi la nivelul de bază prin alte căi decît prin absorbţia de fotoni şi anume sub intermediul căldurii, fenomenul este cunoscut sub numele de „termoluminiscenţă. Dacă se foloseşte energia lasserului electronii excitaţi existenţi într-o zonă interzisă, sînt împinşi spre nivelul de bază (monocromatic) emiţînd astfel lumina clasică.

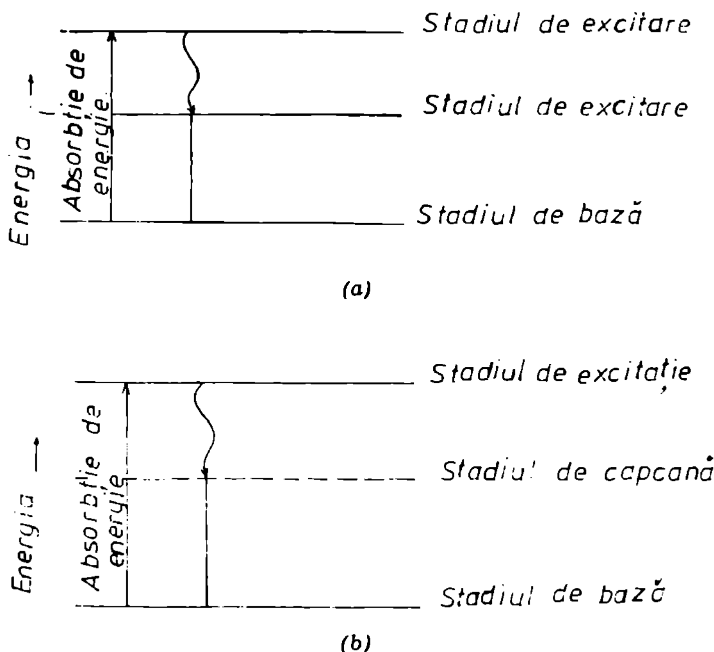


Fig. 60. Luminiscenţa în minerale : a) Fluorescenţa. Un foton din domeniul vizibil, ultraviolet sau a RX al spectrului electromagnetic excită un electron exterior la un stadiu de energie mai mare. Electronul cade de pe nivele cu o energie ridicată pe un nivel cu energie mai scăzută după care cade pe nivelul de bază — Fluorescenţa apare cînd energiile de capcană apar în domeniul vizibil ; b) Fosforescenţa. Electronul trece la un nivel de excitare ca la fluorescenţă dar cade în nivelul de capcană unde rămîne un timp finit după care cade pe nivelul de bază. Fenomenul continuă şi după încetarea sursei de energie.

Dacă urmărim fenomenul de luminiscenţă şi sub aspect chimic, excitarea realizîndu-se prin intermediul unei reacţii chimice, se produce fenomenul numit chemoluminiscenţă, (realizat în deosebi în prezenţa elementelor din grupa pămînturilor rare, acestea fiind unele din elemntele chimice care au orbitali neocupaţi de electroni.

Fluorina şi calcitul care au constituent principal Ca^{2+} în reţeaua cristalină, arată frecvent substituiri ale acestuia cu elemente din grupa lantanidelor ; prezenţa acestora în componenţa chimică le face să devină minerale care produc în general fluorescenţă.

Fosfaţii care conţin frecvent calciu şi deci posibilităţi de substituire ale acestuia prin T R, produc şi ei de regulă fluorescenţă. Acest tip de

fotoemisie este analog cu colorația idiocromatică a mineralelor (elementelor lantanidice adăugîndu-se adesea și uraniu și thoriu). În cazul unor fosfați remarcăm și manifestări de tipul fosforescenței, în acest caz fenomenul de fotoemisie este analog cu fenomenul caracteristic colorației allocromatice. Tuburile de televiziune în culori conțin componenți fosfatici cu impurități de elemente rare, care prin fosforescență dau naștere la culori allocromatice.

Unele cristale emit lumină în urma unui proces de frecare, sau prin zdrobire într-un mojar. Fenomenul de iluminare este cunoscut de astă dată sub numele de triboluminiscență.

Toate aceste fenomene de luminiscență se deosebesc de radiațiile termice a corpurilor incandescente prin temperatura joasă a radiațiilor emise și prin natura spectrului care este un spectru de absorbție a substanței în cauză. Luminiscența se manifestă deci ca o emise de lumină „rece".

Fotoluminiscența — în particular fluorescența — se deosebește de fenomenul de reflexie și de difuzie a luminii precum și de spectrul Raman (difuzia combinată a luminii) prin aceea că are loc la un interval de cel puțin 10^{-9} s de la iluminare și nu se stinge instantaneu la oprirea iluminării, ca la fenomenele amintite, la care durata este de ordinul perioadei luminii circa 10^{-15}s).

Fluorescența nu se limitează doar la excitările produse de partea vizibilă a spectrului electromagnetic. Cu alte cuvinte energia luminoasă de excitare poate fi realizată tot atît de bine și cu fotoni care acționează în alte zone ale spectrului. O metodă comună este folosirea radiațiilor cu raze X, ale spectrului electromagnetic, aceste efecte de fluorescență fiind folosite și în determinările chimice fără a avea acțiune distructivă asupra structurii reticulare a mineralelor. În aceste situații, structurile cristaline respective, anume ionii sînt bombardați cu radiații de energie ridicată, raze X. Cantitatea cuantelor incidente prezintă o energie suficient de mare pentru a acționa asupra unui electron din învelișurile Kα, din vecinătatea nucleului atomic; în aceste condiții atomul este excitat iar structura sa internă indică lipsă de electroni. Atomul își revine la starea inițială în cazul în care un electron din exterior (electron liber) este în situația de a ocupa spațiul rămas liber (vacanța electronică) cînd se produce și emiterea unei cuante de energie egală cu cuanta zonei de raze X a spectrului. Stări de excitație posibile și spectre de fluorescență sînt ilustrate în mod schematic în fig. 61. Cînd un electron K excitat este expulzat de pe orbita sa, el trece pe un nivel nou a stării K de excitație. Iar cînd asupra lui acționează un electron extern—liber cade într-un nou nivel al orbitalului K și are loc o emisie K. Un electron din orbitalul L, dă o emisie K_α iar un electron de pe orbitalul M, produce o emisie K_β Similar expulzarea electronului L, produce un salt pe o treaptă de excitare L, cu o emisie de cuantă L căpătată de la electronul extern care a căzut pe locul vacant de pe orbitalul L. La îndepărtarea unui electron M, rezultă o fluorescență de tip M. Fluorescența se produce în toate zonele spectrului electromagnetic în condiți similare, totuși cum razele X mai lungi de 10 Å și

lumina ultravioletă mai mică de 500 Å sînt absorbite puternic în aer, ele nu ajung să acţioneze asupra mineralelor fapt care îngreunează sesizarea fenomenului în mod natural. De asemenea multe minerale sînt

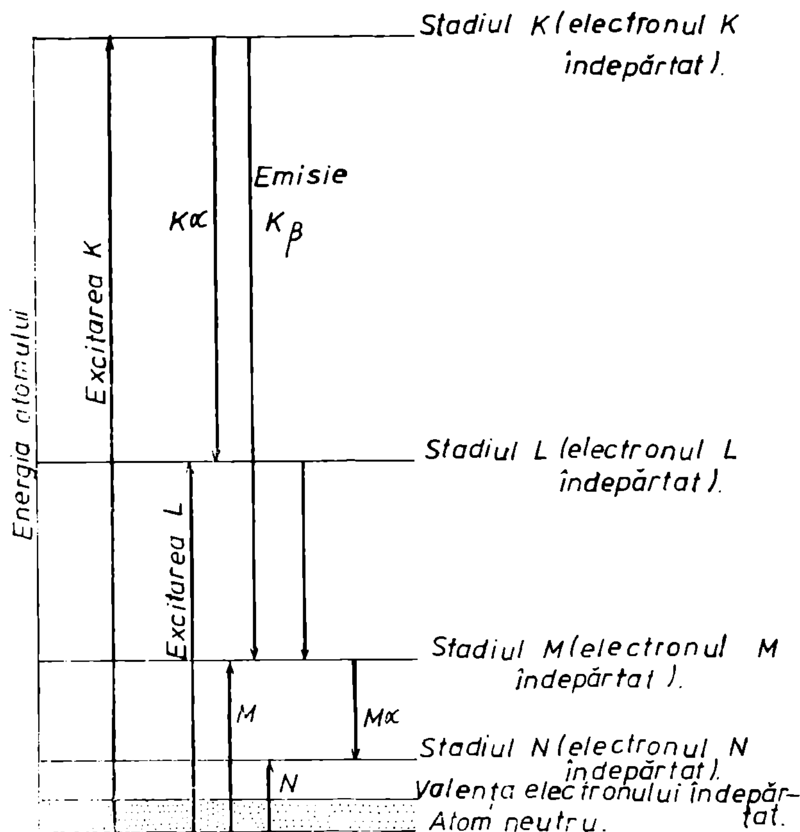


Fig. 61. Nivele de energie atomice. Energia unui atom este la stadiul cel mai jos cînd toţi electronii sînt la nivelul de bază. Energia creşte cînd un electron de valenţă este îndepărtat. Energii progresive apar la adausuri pe nivele N, M, L, sau K. Emisia Kα apare cînd electronul L cade într-un orbital K vacant. Emisia Kβ cînd electronul M cade pe orbitalul K vacant. Emisiile L şi M cînd locurile vacante de pe M şi N sînt pline.

transparente în lumină vizibilă şi opace în lumină ultravioletă, sau în părţi ale spectrului infraroşu îndepărtat, de aici necesitatea de limitare a folosirii fenomenului de fluorescenţă în alte zone spectrale, decît în cele din vizibil, raze X sau parţial din infraroşu.

Cu ajutorul fenomenului de fluorescenţă se determină uşor prezenţa în roci a unor minerale care nu pot fi sesizate prin metodele clasice de observaţie — de exemplu scheelitul un mineral foarte important se luminează puternic sub acţiunea radiaţiilor ultraviolete în nuanţe albastre,

mai rar verzui deosebindu-se astfel ușor de alte minerale asociate lui. Diamantul devine fluorescent apărînd colorat în albastru-palid sau galben-verde. Fluorina indică o fluorescență în tonuri de albastru viu.

Această metodă de recunoaștere a mineralelor nu poate fi considerată decisivă dat fiind că se întîlnesc unele varietăți de minerale (chiar la scheelit, sau diamant), care nu reacționează absolut de loc față de razele ultraviolete sau raze X. Există și situații cînd mai multe cristale aparținînd aceluiași mineral colectat însă din zăcăminte diferite, prezintă culori de luminiscență diferite (exemplu calcitul). Este vorba de schimbarea luminiscenței sau chiar stingerea ei, datorită unor amestecuri de substanțe străine de mineral (exemplu luminiscența determinată de existența cuprului este stinsă prin prezența bismutului).

Exemple de alte minerale care prezintă fenomenul de fluorescență : blenda (galben închis, galben oranj, oranj) greenokitul (galben oranj), halitul și olivina (roșu în ultraviolet) rubinul (roșu intens), aragonitul (roz) ceruzitul (galben roziu, verde), baritina (verzui), anglezitul (roșu galben), gipsul (verde, oranj, galben), vilemitul (verde), zirconul (oranj), sodalitul (oranj-roșu) autunitul (galben).

Exemple de minerale care dau efecte de termoluminiscență : diamantul, corindonul, spinelul, cuarțul, calcitul, apatitul, zirconul, hemimorfitul, wollastonitul.

4.2. PROPRIETĂȚI OPTICE MICROSCOPICE

Proprietățile optice microscopice constituie calea cea mai eficientă pentru cunoașterea complexă a mineralelor. Această situație este determinată de faptul că majoritatea mineralelor apar în natură cu dimensiuni mult prea reduse — pentru a permite identificarea lor macroscopică iar separarea diferitelor specii este îngreunată de asocierea lor intimă în diverse agregate cum sînt rocile sau minereurile.

Posibilitatea determinării acestor proprietăți s-a conturat la numai cîțiva ani după descoperirea de către Fresnel a fenomenului de polarizare. Primul aparat a fost construit de Talbot în 1834 dar, eficacitatea acestui aparat a sporit considerabil din 1845 cînd Sorby a arătat cum pot fi utilizate secțiunile subțiri de minerale și cînd microscopul a devenit instrumentul specific și fundamental pentru științele mineralogo-petrografice.

4.2.1. Criterii de sistematizare

În contact cu radiațiile luminoase mineralele acționează ca niște mecanisme optice extrem de complicate condiționînd apariția unor semnale variate, care, evidențiate cu ajutorul microscopului polarizant, reflectă modificările produse asupra fascicolului de radiații incident, de impactul cu proba analizată. Aceste semnale, sub forma unor proprietăți optice măsurabile, exprimă particularitățile structurii și chimismului fiecărui mineral și variația lor urmează fidel cele mai fine modificări ale acestora. Interpretarea ansamblului acestor semnale poate permite, nu

numai diagnoza precisă a mineralelor, dar poate furniza şi informaţii preţioase asupra genezei şi transformărilor suferite în timpul geologic, informaţi care nu pot fi obţinute decît în măsură foarte redusă sau deloc prin alte metode de investigaţie.

Ţinînd cont că principalele noţiuni teoretice asupra naturii şi propagării luminii în mediile cristalizate precum şi cele privind simetria fenomenelor optice în cristalele proprietăţi examinate în cadrul cursului de Cristalografie, în cele ce urmează va fi prezentată o caracterizare succintă a principalelor proprietăţi optice microscopice ale mineralelor. În aceeaşi ideie, detaliile concrete asupra aparaturii şi modului de lucru au fost evitate urmînd a fi incluse în determinatoarele practice utilizate pentru lucrările de laborator.

Clasificarea şi prezentarea proprietăţilor optice microscopice poate fi efectuată în diferite moduri în funcţie de felul luminii utilizate, gradul de transparenţă al mineralului, modul de preparare a probei pentru analiză sau după diferite particularităţi ale aparaturii şi tehnicii de lucru.

4.2.2. Proprietăţi optice microscopice ale mineralelor transparente în secţiuni subţiri examinate în lumină transmisă

Pentru observarea acestor proprietăţi proba este prelucrată sub forma unui preparat cu o grosime de 0,02—0,03 mm prins între două lamele cu ajutorul unui mediu de imersiune cu indice de refracţie cunoscut care poate fi un produs natural — Balsam de Canada ($n = 1,54$) sau sintetic — CEDAX etc. ($n = 1,54$) iar fascicolul de radiaţii luminoase străbate secţiunea preparată pentru analiză. Lumina utilizată poate fi nepolarizată, naturală * situaţie în care se pot observa un număr redus de proprietăţi (forma, dimensiunile, grosimea granulelor, clivajul şi culoarea) sau polarizată. Aceasta din urmă poate fi plan polarizată (lumină paralelă—ortoscopie) sau convergentă (conoscopie).

Lumina polarizată se obţine cu ajutorul unor dispozitive denumite nicoli confecţionaţi iniţial din calcit (spat de Islanda) iar în prezent din filtre polaroide (pelicule foarte subţiri de cristale de sulfat de iodochinină-herapatit dispuse pe un suport format dintr-o lamă de sticlă fără tensiuni). Se poate utiliza un singur nicol (polarizorul) sau doi nicoli (polarizorul şi analizorul) ale căror plane de vibraţie sînt dispuse perpendicular între ele — nicoli încrucişaţi.

Proprietăţi observate în lumină plan polarizată (lumină paralelă). Cu un nicol. În aceste condiţii se pot observa conturul, habitusul, clivajul, refrigenţa, culoarea, pleocroismul, gradul de transparenţă, pseudoabsorbţia, incluziunile şi aureolele pleocroice.

Conturul este considerat euhedral (idiomorf), subhedral (hipidiomorf) sau anhedral (xenomorf) după cum mineralul examinat este delimitat integral de feţe cristalografice, doar parţial sau respectiv lipsit complet de forme proprii.

---

* În unele cazuri speciale (determinări cantitative ale indicilor de refracţie, birefringenţei) se utilizează radiaţii monocromatice cu anumite lungimi de undă.

Habitusul poate fi definit ca în cazul aprecierilor macroscopice asupra morfologiei după modul de dezvoltare în spaţiu ca izometric tabular, prismatic, columnar, acicular, fibros cu menţiunea că imaginea microscopică fiind în două dimensiuni mineralele care cu ochiul liber sînt considerate tabulare sau lamelare de exemplu baritina sau micele prezintă cel mai adesea sub microscop habitus columnar sau prismatic.

Clivajul reprezentînd direcţii cristalografice precise şi caracteristice, pentru diferite specii minerale cristalizate serveşte atît la determinarea acestora cît şi ca un reper pentru orientarea poziţiei direcţiilor de elasticitate optică şi în general a indicatricei, mai ales, în cazul secţiunilor prin granule minerale, care nu apar marcate prin conture geometrice pronunţate. El apare la microscop sub forma unui sistem de crăpături fine lineare sau sub forma a două sisteme care se intersectează sub un unghi anumit şi caracteristic pentru unele specii de minerale. După fineţea şi continuitatea liniilor se separă tipurile de clivaj perfect, bun, distinct, slab iar cu ajutorul platinei, fibrelor reticulare şi al vernierului se măsoară valoarea în grade a unghiului de clivaj.

Refringenţa. Avînd în vedere faptul că indicii de refracţie constituie constante optice cu o mare valoare determinativă pentru diferite specii de minerale sau termeni în seriile izomorfe cunoaşterea valorii lor reprezintă unul din obiectivele principale ale opticii mineralelor. Ei pot fi deteminaţi cantitativ ca valori numerice prin metoda imersiei utilizîndu-se alături de microscop a unor refractometre, măsuţe de încălzire şi monocromatoare unde variem temperatura sau lungimea de undă. În mod expeditiv, se recurge însă la aprecierea calitativă a refringenţei prin intermediul reliefului mineralelor. Relieful este expresia valorii indicilor de refracţie sesizată vizual în secţiuni subţiri şi apare cu atît mai pronunţat cu cît aceştia sînt mai ridicaţi imprimînd suprafeţei plane a granulelor un aspect plin de asperităţi numit chagrinaj. Caracterul pozitiv sau negativ al reliefului se apreciază comparativ cu refringenţa balsamului de Canada ($n = 1,54$) şi se determină prin urmărirea comportării dungii luminoase care apare la contactul dintre două minerale cu refringenţă diferită (franja lui Becke) în momentul în care se dereglează punerea la punct a imaginii. Dacă în momentul măririi distanţei dintre obiectiv şi secţiune franja se deplasează spre mineral, relieful este pozitiv ; la deplasarea franjei spre balsam relieful este considerat negativ. Intensitatea reliefului se apreciază pe baza grosimii liniei conturului mineralului, iar ca termeni de comparaţie pentru stabilirea gradelor de intensitate se utilizează o serie de minerale etalon care compun aşa numita „scară de reliefuri" a lui Michel Lévy : relief slab ($n = 1,55$—$1,60$) — cuarţul ; relief mediu ($n = 1,61$—$1,65$) — mucovitul ; relief pronunţat ($n = 1,66$—$1,70$) — olivina ; relief puternic ($n = 1,71$—$1,75$) — augitul ; relief foarte puternic ($n = 1,75$—$1,80$) — sfenul ; relief extrem de puternic ($n > 2,00$) rutilul.

Culoarea şi pleocroismul — Un avantaj al observaţiilor microscopice privind aceste proprietăţi constă în posibilitatea sesizării variaţiilor de culoare care apar la unele minerale anizotrope, la rotirea platinei microscopului.

Această proprietate se numește dicroism la mineralele uniaxe unde în secțiunile paralele cu axul optic apar două nuanțe de culoare și tricroism la mineralele biaxe unde în două secțiuni diferit orientate apar trei nuanțe de culoare corespunzînd direcțiilor principale de vibrație. Secțiunile perpendiculare pe axele optice sînt monocroice iar culoarea lor corespunde unei absorbții mai intense și se numește culoare fundamentală. În aprecierea pleocroismului se fac precizări asupra schemei de pleocroism cuprinzînd gradul de intensitate al culorii paralel cu cele trei (respectiv două) direcții de vibrație considerate și asupra caracterului normal (tip biotit) sau invers (tip turmalină) al pleocroismului.

Proprietăți observate în lumină plan polarizată cu doi nicoli

Dacă la un microscop se folosesc ambii nicoli (polarizor și analizor, ale căror direcții de vibrație sînt perpendiculare) și între ei nu există o secțiune de mineral raza extraordinară se comportă asemănător cu raza ordinară fiind eliminată și se obține obscuritate. Dacă însă între cei doi nicoli încrucișați se introduce o secțiune subțire se pot observa o serie de proprietăți determinate în special de fenomenul de polarizație cromatică.

Izotropia și anizotropia optică. Pot fi examinate prin rotirea platinei microscopului cu 360°. O secțiune printr-un mineral optic izotrop (cristalizat în sistemul cubic sau amorf) va rămîne complet stinsă deoarece nu are nici o acțiune asupra razelor de lumină polarizată, care nu-și schimbă azimutul de vibrație cu care ies din polarizor și ajungînd la analizator vor fi eliminate prin reflexie totală. O comportare identică prezintă și secțiunile perpendiculare pe axul optic la mineralele uniaxe sau biaxe dar anizotropia lor poate fi stabilită printr-o operațiune de control executată în lumină convergentă. Secțiunile prin mineralele anizotrope prezintă patru poziții de extincție și patru poziții de luminozitate.

Extincția. Extincția se produce cînd cele două direcții de vibrație sau de elasticitate optică după care razele luminoase traversează o secțiune anizotropă sînt la coincidență cu direcția de vibrație din nicolul polarizor fiind eliminate de nicolul analizor. Pentru stabilirea tipului de extincție este necesar ca direcțiile de extincție marcate prin firele reticulare ale ocularului să fie raportate la un reper cristalografic (linii directoare) care poate fi dat de conturul cristalelor idiomorfe, liniile de clivaj, planele de maclă. După felul de orientare al direcțiilor de extincție în raport cu liniile directoare se deosebesc :

— extincție dreaptă cu direcțiile de extincție paralele cu muchiile cristalelor prismatice sau cu urma liniilor de clivaj paralele cu fețele de prismă ;

— extincție simetrică, cînd direcțiile de extincție bisectează unghiul dintre două muchii care mărginesc o față bazală sau unghiul format de două direcții de clivaj paralele cu fețele de prismă ;

— extincție înclinată, cînd direcțiile de extincție formează un unghi oarecare cu una din liniile directoare.

Aceste trei tipuri de extincție reprezintă un prim criteriu pentru stabilirea sistemului de cristalizare al granulelor din secțiunile subțiri.

Astfel : mineralele cristalizate în sistemele trigonal, tetragonal și hexagonal prezintă întotdeauna extincții drepte pe fețele de prismă) și simetrice (pe fețele bazale) ; mineralele cristalizate în sitemul rombic prezintă extincții drepte în planul fețelor de prismă și de pinacoizi și extincții simetrice în planul fețelor de prismă și dom ; mineralele cristalizate în sistemul monoclinic prezintă extincții drepte și simetrice în secțiuni perpendiculare pe planul de simetrie din zona (001)/(100) și înclinate în secțiunile perpendiculare pe acest plan (010) ; mineralele cristalizate în sistemul triclinic prezintă numai extincții înclinate.

O constantă importantă pentru caracterizarea mineralelor este unghiul de extincție. Acesta se măsoară reticular vertical, aducînd în poziție paralelă cu firul unul din reperele cristalografice menționate și măsurînd cu ajutorul vernierului valoarea în grade a unghiului cu care s-a rotit platina microscopului pînă la obținerea extincției. În practica analizei microscopice valoarea unghiului de extincție se citește în sensul în care secțiunea ajunge mai repede prin rotire la extincție (unghiul mai mic de 45°).

Birefringența care reprezintă un rezultat al interferenței razelor dublu refractate este o constantă optică cu mare valoare determinativă pentru mineralele anizotrope. Birefringența unui mineral cristalizat anizotrop depinde atît de diferența de viteză a celor două raze produse prin dubla refracție care îl străbat cît și de grosimea secțiunii în care este examinat. Relația birefringenței este :

$$R = e(n_g - n_p)^* \text{ sau } R = e(n_\gamma - n_\alpha) \quad (1)$$

în care R reprezintă diferența de drum, e grosimea secțiunii ; $(n_g - n_p)$ diferența dintre indicii de refracție maxim și minim numită și birefringență.

Birefringența se poate determina atît cantitativ obținîndu-se valoarea exactă a termenului $(n_g - n_p)$ din relația 1 cît și calitativ prin aprecierea culorii și a ordinului culorii de biregringență. În primul caz grosimea secțiunii se măsoară cu un sferometru, cu ocularul micrometric cu fir mobil sau prin metoda ducelui de Chaulnes (punerea la punct a firului de praf) iar în cel de al doilea caz întîrzierea R se determină prin principiul compensației utilizîndu-se diferite compensatoare speciale (Babinet, Berek, Nikitin, Leitz-Wetzler) pentru care funcțiile de compensație sînt calculate și redacte în tabele. În cel de al doilea caz, birefrigența poate fi apreciată și rapid cu ajutorul tabelului lui Michel Lévy. Acest tabel se compune dintr-o serie de diagrame cumulate într-o diagramă unică, care reprezintă transpunerea, prin suprapunere a culorilor de interferență din primele patru ordine din scara lui Newton, peste un sistem de coordonate în care pe abscisă sînt trasate întîrzierile R corespunzătoare diferitelor ordine de culori de birefrigență, iar pe ordonata grosimile „e" ale secțiunilor în fracțiuni de milimetru (0,01—0,06 mm). Culorile de birefrigență sînt etalate în ordinea succesivă a ordinelor culorilor de

* Semnificația literelor utilizate rezidă din inițialele în limba franceză ale cuvintelor : retard — întîrziere ; epaisseur — grosime ; grand — mare ; petit — mic

interferență în formă de benzi verticale iar grosimile sînt indicate prin drepte orizontale. Din originea axelor de coordonate sînt trasate o serie de drepte înclinate care indică la marginea tabelei — birefrigența în fracțiuni de microni.

Culoarea de birefrigență se observă în poziția de luminozitate maximă care se află la 45° de poziția de extincție. Ordinul de culoare se precizează cu ajutorul compensatoarelor de mică (λ/4) sau de gips (λ) care introduc o întîrziere de un sfert de undă respectiv de o lungime de undă.

Valoarea numerică se poate afla prin citirea directă urmărind dreapta care pornind din punctul de origine trece prin intersecția culorii de interferență a unei secțiuni birefringente observate la microscop, cu grosimea secțiunii în cauză.

Determinarea poziției direcțiilor de vibrație. Pentru a se stabili ce indice corespunde fiecărui plan de vibrație se aduce mineralul în poziție de extincție, se scoate analizatorul și se desenează conturul mineralului pe care se trasează urma firelor reticulare deoarece la extincție direcțiile de vibrație în mineral sînt paralele cu planele de vibrație ale nicolilor. Pentru a afla în continuare care din aceste direcții corespund lui n_γ și care lui n_α se rotește platina microscopului cu 45°, aducîndu-se mineralul în poziție de luminozitate se observă culoarea de birefrigență și apoi se introduce o lamă compensatoare care produce o diferență de drum ce se traduce prin schimbarea culorii inițiale. Avînd în vedere faptul că direcțiile de vibrație ale compensatorilor sînt cunoscute și marcate pe aceștia, dacă se produce o creștere a culorii înseamnă că direcțiile de vibrație din mineral și compensator coincid iar dacă se produce o scădere se deduce că direcțiile de vibrație sînt de sens contrar.

Alungirea. Se determină la mineralele cu habitus columnar, prismatic sau acicular. La mineralele cu extincție dreaptă dacă n_γ este paralel cu alungirea cristalului aceasta este pozitivă iar dacă n_α este în această poziție, este negativă. La mineralele cu extincție oblică se ia în considerare direcția care face cu alungirea un unghi mai mic de 45°.

Macle și structuri zonare. Maclele se sesizează prin modul diferit de extincție și se poate stabili orientarea planului de maclă față de un reper cristalografic (muchie de cristal, direcție de clivaj) și tipul de maclă : dublă, polisintetică sau ciclică.

Structurile zonare sînt evidențiate pe baza modificărilor de culoare, culoare de birefringență, relief din interiorul cristalului. În funcție de conturul zonelor se stabilește caracterul lor euhedral sau anhedral iar în funcție de modificarea compoziției zonelor dedusă prin variația unor proprietăți optice (relief, extincție, birefringență), se stabilește tipul de zonare — normală, inversă sau recurentă.

Proprietăți observate în lumină convergentă.

Pentru efectuarea acestei analize (numită și conoscopică) în dispozitivul optic al microscopului se introduce un condesor constituit dintr-un sistem combinat de lentile plan convexe care au focarul superior în coincidență cu focarul inferior al obiectivului. În aceste condiții prin secțiunea de analizat străbate un fascicul convergent de lumină polarizată constituit dintr-o totalitate de man-

tale conice coaxiale luminoase ale căror raze se unesc punctiform în planul focal al obiectivului în care se produc apoi nişte figuri numite figuri de interferenţă caracteristice pentru diferite grupe de minerale anizotrope. Observarea figurilor de interferenţă se poate efectua fie prin metoda Lasaulx prin îndepărtarea ocularului situaţie în care se observă o imagine mică şi clară fie prin metoda Amici-Bertrand cînd se introduce o lentilă obiectiv auxiliară care permite obţinerea unei imagini mai mari dar mai vagi a figurii de interferenţă. Particularităţile micrografice care pot fi determinate conoscopic sînt : deosebirea precisă a mineralelor izotrope şi anizotrope, stabilirea uniaxicităţii şi biaxicităţii optice, determinarea orientării secţiunii faţă de indicatricea mineralului, evidenţierea caracterului optic pozitiv sau negativ, studierea dispersiei direcţiilor de elasticitate optică (dispersia extincţiilor) şi a dispersiei axelor optice, măsurarea unghiului axelor optice (2V).

4.2.3. **Proprietăţi optice microscopice ale mineralelor opace examinate în lumină reflectată**

Această metodă de analiză numită şi calcografie * se bazează pe fenomenele optice care au loc la incidenţa luminii plan polarizate cu suprafaţa lustruită a mineralelor opace. Numărul observaţiilor este mai redus ca la analiza în secţiuni subţiri dar ele trebuie executate cu mare acuitate şi precizie. Practica a reţinut cîteva proprietăţi esenţiale printre care se numără puterea de reflexie, bireflexia, culoarea, izotropia şi anizotropia, reflexele interne ; primele trei se determină cu un nicol iar ultimele două cu nicolii în cruce. În afara acestor proprietăţi folosind un nicol se mai fac observaţii asupra habitusului conturului, clivajului, reliefului şi gradului de lustruire şi utilizînd doi nicoli observaţi asupra maclelor, extincţiilor ondulatorii şi anomaliilor optice. Prin ataşarea la microscop a unui microdurimetru se pot efectua măsurători precise ale microdurităţii Vikers. Pentru examinarea unor particularităţi ale mineralelor se mai folosesc diferite procedee de atac diagnostic sau de atac structural care evidenţiază diferite macle, concreşteri sau exsoluţii.

5. **PROPRIETĂŢI TERMICE**

Din punct de vedere termic substanţele cristalizate prezintă o comportare amaloagă celei optice, deoarece razele termice suferă în mediile cristalizate aceleaşi modificări ca şi razele de lumină. Simetria fenomenelor termice este analoagă cu cea a fenomenelor optice. Substanţele cristalizate pot fi transparente pentru razele de căldură cînd sînt numite diatermane, exemplu halitul, silvina, sau netransparente numite adiatermane, exemplu alaunul, calcitul, pe rînd gipsul şi mai ales apa, fac excepţii fiind fie parţial fie total adiatermane.

* În limba greacă chalkos — înseamnă cupru, metal, minereu iar graphe — descriere.

Între mineralele diatermane unele prezintă absorbţie selectivă a razelor termice prezentîndu-se „colorate“, altele însă se comportă incolor pentru razele termice cum sînt, silvina, halitul, kerargiritul, blenda.

Mineralele opace sînt în acelaş timp şi adiatermane.

5.1. CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ

Şi această proprietate specifică metalelor se explică de asemenea prin mobilitatea, prin uşurinţa mişcării electronilor în stratul lor de valenţă, sau datorită unei autodifuziuni din interiorul cristalelor. Într-un solid neconductor încălzit la un capăt, căldura se transmite spre capătul rece pînă la egalizare prin mişcările vibratorii ale atomilor. La metale electronii îşi măresc energia cinetică cînd se întîlnesc cu un atom cald şi transmit apoi excesul de energie unor atomi reci. Deci electronii joacă un rol deosebit în transferul energiei cinetice, totuşi ei nu contribuie la căldura specifică a metalului. Electronii pierd energia cinetică pe care o primesc atomii şi pe care o păstrează indefinit. În tabelul nr. 8 sînt redate conductibilităţile termice ale unor substanţe.

Tabel Nr. 8

Conductibilitatea termică relativă a unor substanţe (la 20°C în raport cu Ag) (după C. D. Neniţescu)

Nr. crt.	Substanţa	Conductibilitatea termică	Nr. crt.	Substanţa	Conductibilitatea termică
1.	Argint	1,00	1.	Florura de calciu (fluorina)	0,024
2.	Cupru	0,93	2.	Clorura de sodiu (halit)	0,017
3.	Aur	0,71	3.	Sticlă	0,0025
4.	Aluminiu	0,48	4.	Porţelan	0,0025
5.	Sodiu	0,32	5.	Apă	0,0014
6.	Zinc	0,27	6.	Ciment	0,0005
7.	Fier	0,15	7.	Alcool, benzen, acetonă	0,0004
8.	Carbon, grafit	0,040			
9.	Plumb	0,085			
10.	Staniu	0,014			
11.	Bismut	0,018			

Conductibilitatea termică absolută este dată de numărul de calorii ce trec într-o secundă printr-un bloc de material de 1 cm grosime, pe suprafaţa de 1 cm^2 cînd diferenţa de temperatură este de 1°C. Unitatea de măsură este $cal.cm^{-1}.s^{-1}.grad^{-1}$(k). Conductibilitatea termică scade cu temperatura. Coeficientul specific de conductibilitate termică k se poate exprima prin formula :

$$dQ/dt = -kF\, dT/ds$$

în care F = suprafaţa prin care se transmite căldura, s = distanţa, T = temperatura, t = timpul.

Fenomenul de polarizație liniară a razelor calorice împarte de asemenea substanțele în cristale termice izotrope și cristale termice anizotrope — care la rîndul lor sînt împărțite în uniaxe și biaxe. Sistemele cristalografice stabilite sînt valabile și pentru radiațiile calorice.

Conductibilitatea termică a cristalelor optice anizotrope este dependentă de direcție ; cristalele bune conducătoare de căldură, reprezintă un flux de căldură, iar cele rău conducătoare de căldură, un proces de radiație termică interioara.

Prin încălzirea unui cristal într-un punct oarecare, căldura se poate propaga în toate direcțiile din cristal pînă ce toate punctele cristalului au aceiași temperatură. Dacă operația de încălzire este oprită la un moment dat, constatăm apariția unor suprafețe marcate marginal cu puncte care indică aceleași temperaturi, aceste suprafețe sînt numite „suprafețe izoterme". Forma acestor suprafețe depinde de simetria cristalului.

În substanțele izotrope, coeficientul de conductibilitate termică are aceleași valori în toate direcțiile, suprafețele izoterme în aceste corpuri au forme sferice.

În cazul corpurilor anizotrope coeficientul de conductibilitate termică variază cu direcția, iar valoarea numerică depinde de natura substanței constitutive ; suprafețele izoterme au forme elipsoidale, iar secțiunile în acest elipsoid au în general forme eliptice.

Cristalele optic anizotrope uniaxe (pătratic, hexagonal și trigonal) prezintă un elipsoid de revoluție, la care secțiunile pe fețele bazale sînt cercuri iar pe celelalte fețe sînt elipse. Valorile coeficientului k la calcit trigonal sînt :

$k \parallel c = 0{,}096$; $k \perp c = 0{,}083$ cal/cm.s.grad iar pentru cuarțul trigonal :
$k \parallel c = 0{,}0325$; $k \perp c = 0{,}0173$ cal/cm.s.grad

Cristalele optic anizotrope biaxe (rombic, monoclinic, triclinic) prezintă forma de elipsoid cu trei axe principale analoage axelor principale optice. Valorile coeficienților k pentru gips după cele trei direcții sînt 0,420 · 0,640 ; 1,000 cal/cm.s.grad.

După cum cristalele optic anizotrope sînt pozitive și negative la fel și din punct de vedere termic, ele sînt termic uniaxe pozitive și negative și biaxe pozitive și negative.

Există o strînsă legătură între conductibilitatea termică și structura reticulară a cristalelor.

Se observă că în direcțiile cu densitate reticulară mare și conductibilitatea termică este mai ridicată. La structurile stratificate conductibilitatea termică este mai mare în interiorul stratelor decît pe direcțiile perpendiculare pe aceste strate reticulare. Exemplu la grafit hexagonal, raportul pentru k pe cele două direcții este :

$$k \perp c / k \parallel c = 4$$

iar la mică (monoclinică) aceleași rapoarte sînt :

$k[100]/k[001] = 5{,}80$ iar pentru
$k[010]/k[001] = 6{,}30$

La structurile fibroase, de asemenea, conductibilitatea termică este maximă pe direcţia de dezvoltare a fibrelor, care coincid cu şirurile reticulare cu densitate maximă, exemplu la tremolit (monoclinic) unde rapoartele coeficienţilor k sînt :

k[100] k[$\bar{0}$01] = 0,36
k[010] k[001] = 0,57

Ţinînd seama de conductibilitatea termică, mineralele cristalizate se împart în : specii bune conducătoare de căldură, metale native şi minerale metalifere — minereurile cu luciu metalic ; şi specii rău conducătoare de căldură — mineralele cu aspect nemetalic. Mineralele cu compoziţie chimică complexă au o conductibilitate termică mult redusă.

Pentru agregatele policristaline cu cristalele neorientate sau pentru masele poliminerale valoarea coeficientului k este independentă de direcţie dar este puternic influenţată de porozitatea, umiditatea, dimensiunea crsitalelor. În tabelul nr. 9 sînt redate valorile k pentru cîteva

Conductibilitatea termică a unor agregate minerale (după A. Kissling)

Tabel Nr. 9

Substanţa	g/cm³	t°c	$cal \cdot cm^{-1} s^{-1} \cdot grad^{-1}$
Marmură	—	0	0,0054 —0,0084
Bauxită	2,72	300	0,005640
Gresie calcaroasă	1,66	40	0,001720
Gresie calcaroasă	1,99	40	0,002360
Argilă refractară	—	—	0,002100—0,003600
Nisip cuarţos uscat	1,52	20	0,000780
Mică (pulbere presată)	2,30—2,40	—	0,000600—0,000700
Azbest (vată)	0,38	0—100	0,000275
Azbest (placă)	0.89	50	0,000390
Vată de zgură	0,25	10	0,000110
Vată de sticlă	0,13—0,07	10	0,000090—0,000010

agregate minerale în raport cu greutatea volumică (g/cm³). Se observă că această valoare este inferioară faţă de cea a monomineralelor. Conductibilitatea termică ajută la recunoaşterea mineralelor. Exemplu marmura conduce mai bine căldura în raport cu alabastru ; deci se poate simţi diferenţa de temperatură la o cercetare macroscopică. Diamantul este rece în comparaţie cu alte pietre preţioase, de asemenea, cuarţul este rece în timpul verii cînd acţionează asupra lui razele solare.

5.2. DILATAŢIA TERMICĂ

Orice corp supus încălzirii îşi măreşte dimensiunile proporţional cu temperatura dată. În mod excepţional unele monocristale se contractă pe anumite direcţii cristalografice (calcitul).

Un corp filiform încălzit de la temperatura t_0 la temperatura t, cu o lungime l_0, va căpăta la temperatura t_1 o lungime egală cu l . Dilatarea s-a produs după relația :

$$l = l_0[1 + \beta(t - t_0)]$$

unde β = coeficientul de dilatație termică liniară. Creșterea unității de lungime pentru 1°C, este de 10^{-6}. $grad^{-1}$.

Dilatația termică la corpurile cristalizate este în comparație cu cea a lichidelor sau gazelor foarte mică dar oscilează în limite destul de largi, apare sub forma unui fenomen de deformație omogenă, adică de schimbare a formei cristalelor în urma unei ridicări de temperatură fără însă a-și modifica omogenitatea fizică. De obicei apare o variație de volum care este pozitivă adică volumul devine din ce în ce mai mare, creșterea de volum depinzînd de coeficientul de dilatare.

Sferele tăiate în monocristale aparținînd diferitelor sisteme cristalografice, încălzite la temperatura t, prin dilatare îmbracă conform tipului de simetrie, forme sferice, elipsoizi de rotație sau elipsoizi cu trei axe.

Corpurile optic izotrope, arată valori pentru coeficientul de dilatare egale pe toate direcțiile $\beta_a = \beta_b = \beta_c$. Fețele de cristal sînt deplasate paralel cu ele înșile deci unghiurile făcute de fețele unui cristal nu vor varia în funcție de variațiile de temperatură. Legea constantei unghiurilor rămîne valabilă la orice temperatură.

Corpurile optic anizotrope uniaxe (simetrie medie tetragonal, hexagonal, trigonal) se deformează prin dilatare termică luînd forme de elipsoizi de revoluție, alungiți sau turtiți după cum sînt pozitivi sau negativi. Coeficienții de dilatație termică arată $\beta_a = \beta_b \neq \beta_c$. În consecință unghiurile făcute de fețele de cristal variază în funcție de temperatură însă paralelismul fețelor se menține. Simetria geometrică nu e influențată de variația de temperatură.

Corpurile optic anizotrope biaxe (simetrie inferioară — rombic, monoclinic, triclinic) se deformează prin dilatare termică, forma suprafețelor de dilatație este de elipsoid cu trei axe principale perpendiculare între ele $\beta_a \neq \beta_b \neq \beta_c$. În raport cu elementele cristalografice orientarea elipsoidului de dilatație este aceeași cu a elipsoidului de conductibliitate termică a sistemelor corespunzătoare. Legea raționalității indicilor este valabilă la orice temperatură.

În general prin dilatație termică substanțele cristalizate, nu-și schimbă simetria cristalului și nici legăturile zonale dintre fețele cristalului. Constantele optice ale mineralelor se modifică și anume indicii de refracție devin mai mici, birefringența variază și ea devenind mai mică. În cazul mineralelor biaxe, variază și unghiul axelor optice precum și poziția planului determinat de cele două axe optice. În continuare sînt prezentați coeficienții de dilatare liniară β la diferite monominerale (tabel nr. 10).

Coeficienți de dilatare liniară β la diferite minerale. *Tabel Nr. 10*

Sistemul		Substanța	β
Cubic	$\beta_a = \beta_b = \beta_c$	Halit	$40 \cdot 10^{-6}$
		Fluorină	$19 \cdot 10^{-6}$
		Cupru	$20 \cdot 10^{-6}$
		Argint	$20{,}5 \cdot 10^{-6}$
		Platina	$11{,}3 \cdot 10^{-6}$
		Fier	$14{,}5 \cdot 10^{-6}$
		Aluminiu	$23{,}6 \cdot 10^{-6}$
Tetragonal	β_c	Zircon	$44{,}3 \cdot 10^{-6}$
	β_a		$23{,}3 \cdot 10^{-6}$
Trigonal	β_c	Calcit	$26{,}21 \cdot 10^{-6}$
	β_a		$5{,}4 \cdot 10^{-6}$
	β_c	Cuarț	$7{,}81 \cdot 10^{-6}$
	β_a		$14{,}19 \cdot 10^{-6}$
Rombic	β_a	Aragonit	$34{,}60 \cdot 10^{-6}$
	β_b		$14{,}19 \cdot 10^{-6}$
	β_c		$10{,}11 \cdot 10^{-6}$
	β_a	Topaz	$5{,}42 \cdot 10^{-6}$
	β_b		$4{,}84 \cdot 10^{-6}$
	β_c		$4{,}14 \cdot 10^{-6}$
Monoclinic	β_a	Epidot	$9{,}13 \cdot 10^{-6}$
	β_b		$0{,}34 \cdot 10^{-6}$
	β_c		$10{,}86 \cdot 10^{-6}$
	β_a	Augit	$13{,}83 \cdot 10^{-6}$
	β_b		$2{,}73 \cdot 10^{-6}$
	β_c		$7{,}91 \cdot 10^{-6}$
	β_a	Gips	$41{,}63 \cdot 10^{-6}$
	β_b		$1{,}57 \cdot 10^{-6}$
	β_c		$29{,}33 \cdot 10^{-6}$

5.3. APLICAȚII PRACTICE

Diferențele dintre dilatația diferitelor minerale componente ale unei roci, diferențele mari între dilatația apei și a gheței etc., sînt cauza degradării mecanice a rocilor supuse variațiilor bruște de temperatură.

Dilatația termică este importantă din punct de vedere tehnic în industria metalurgică, ceramică și a sticlăriei și în general în acele domenii unde este nevoie de obținere de materiale care rezistă la schimbări bruște de temperatură de peste 1400°C în cîteva secunde. Pentru asemenea produse se folosesc în special materiale ca : zircon, corindon, cordierit, mase ceramice din minerale cu litiu, la care coeficientul de dilatare este foarte mic.

6. PROPRIETĂȚI ELECTRICE

Mineralele se împart în rău conducătoare de electricitate sau izolatori și bune conducătoare de electricitate, sau conductori electrici. La rîndul lor conductorii electrici sînt de două feluri, conductorii metalici sau electronici și electroliți *.

Curentul electric transmis prin metale este — conform legii lui Ohm — direct proporțional cu diferența de potențial, ori cît de mică ar fi aceasta. S-a dedus de aici că în metal trebuie să existe electroni foarte mobili, atașați slab de atomi și deci liberi să se miște prin metal de la un atom la altul. În unele cazuri putem asista la schimbări ale electronilor substanțelor cu electroni ai unei surse de curent. Electronii responsabili pentru conductibilitate metalică se comportă ca un nor electronic ce se mișcă nederanjați într-o rețea compusă din ionii/atomii metalului. Electronii mobili nu influențează capacitatea calorică a metalelor, deci existența lor este datorită numai mișcării vibratorii a atomilor în rețea.

Conducerea curentului electric prin mobilitatea electronilor are loc mai ușor atunci cînd banda de valență este numai pe jumătate ocupată cu electroni. Metalele în care stratul de valență „s" este complet ocupat de electroni conduc mai puțin curentul electric decît acelea cu stratul s ocupat cu electroni numai pe jumătate (tabel nr. 11).

Conductibilitatea electrică a metalelor este micșorată de orice defecte de rețea care apar, de regulă impurități de atomi/ioni străini. Valoarea conductibilității electrice se modifică la variațiile de temperatură — ea scade odată cu creșterea temperaturii.

Conductibilitatea electrică deci la substanțele cristalizate depinde de compoziția substanței, de structura reticulară a ei de simetria substanței cristalizate (este specifică unor anumite clase de simetrii). Conductibilitatea electrică se comportă în cristale ca și conductibilitatea termică și propagarea luminii. Suprafața vectorială a coeficientului de conductibilitate electrică are forma unei sfere, sau forme elipsoide, de rotație sau triaxiale. În cazul corpurilor izotrope (și amorfe) conductibilitatea prezintă aceleași valori în orice direcție în masa cristalului suprafața înfășurătoare fiind o sferă. În cazul celorlalte corpuri cristalizate anizotrope,

* Electroliții nu fac obiectul discuțiilor noastre.

Rezistențe și conductibilități spcifice (la 18°C)

Substanța	ϱ = rezistența specifică in Ω cm	γ = conducție specifică ($1/\varrho$) in$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	Natura conductorului
Argint	$1,6\cdot10^{-6}$	$6,2\cdot10^{5}$	Conductori metalici sau electronici
Cupru	$1,8\cdot10^{-6}$	$5,6\cdot10^{5}$	
Aluminiu	$2,6\cdot10^{-6}$	$2,9\cdot10^{5}$	
Potasiu	$6,6\cdot10^{-6}$	$1,6\cdot10^{5}$	
Fier	$9,8\cdot10^{-6}$	$1,0\cdot10^{5}$	
Bismut	$1,1\cdot10^{-4}$	$9,1\cdot10^{3}$	
Carbon (grafit)	$1,4\cdot10^{-3}$	$7,1\cdot10^{2}$	
NaCl (topit)	0,30	3,33	Electroliți
H_2SO_4 (l/normal)	2,50	0,40	
KOH (l/normal)	5,00	0,20	
KCl (l/normal)	10,00	0,10	
Apa foarte pură	$2,5\cdot10^{7}$	$4\cdot10^{-8}$	Izolatori dielectrici
Sticla	$1\cdot10^{10}$	$1\cdot10^{-10}$	
NaCl (cristale 20°C)	$1\cdot10^{17}$	$1\cdot10^{-17}$	
Sulf (rombic 20°C)	$2\cdot10^{17}$	$5\cdot10^{-18}$	

Intervalul rezistenței specifice $\gamma = 1/\varrho$ se numește conductibilitate specifică sau conductivitate

Unitatea de măsură $ohm^{-1}\cdot cm^{-1}$.

conductibilitatea electrică este diferită pe direcții diferite deci suprafața înfășurătoare este elipsoid de revoluție pentru mineralele uniaxe și elipsoid triaxial pentru mineralele biaxe.

6.1. TERMOELECTRICITATEA

Relațiile existente între fenomenele termice și electrice în corpurile anizotrope sînt concretizate prin fenomenul de termoelectricitate. În general termoelectricitatea este o însușire fizică proprie metalelor și mineralelor cristalizate din grupa celor bune conducătoare de electricitate. Fenomenul termoelectric constă în producerea unui curent electric prin încălzirea sau răcirea contactului (sudura) dintre două metale sau minerale bune conducătoare. Curentul termoelectric produs reprezintă un caz de transformare a energiei calorice în energie electrică.

Producerea unui curent termoelectric se obține experimental dacă încălzim locul de legare a unei sîrme de cupru cu una de fier în timp ce celălalt loc de sudură se menține la temperatura camerei. Curentul produs trece de la cupru la fier. Metalele formează următoarea serie termoelectrică : Bi → Ni → Pt → Pd → Co → Mn → Ag → Sn → Pb → Cu → Au → Zn → Fe → As → Sb. Termenii extremi sînt Bi-negativ și Sb-pozitiv. Curentul termoelectric trece în sensul indicat de săgeți și este cu atît mai intens cu cît cele două metale sudate sînt mai îndepărtate între ele în seria termoelectrică.

Dacă într-un astfel de circuit încălzim ambele locuri de sudură, la aceeaşi temperatură, constatăm că nu se formează nici un curent deoarece forţele electrice care se produc sînt egale şi de semn opus.

O variantă a seriei termoelectrice este seria mixtă, constituită din următorii termeni : calcopirită → piroluzit → Bi → Ni → Cu → Zn → → Fe → pirotină → Sb → pirită. Dintre termenii extremi calcopirita este negativă iar pirita este pozitivă. Impurităţile din minerale chiar în cantităţi reduse pot determina o schimbare în comportarea sa termoelectrică. De exemplu în cazul piritei din cauza incluziunilor de calcopirită.

6.2. PIROELECTRICITATEA

Mineralele rău conducătoare de electricitate (dielectrice) se pot încărca cu electricitate de semn contrar în diferite părţi ale lor, fie prin schimbarea de temperatură fie prin presiune sau sfărîmare. Piroelectricitatea este o proprietate vectorială, ea se produce prin variaţii de temperatură la cristale de minerale individualizate în forme hemimorfe cu o axă principală polară de simetrie (fără centru de simetrie tabel nr. 12).

Tabel Nr. 12

Clasa de simetrie	Direcţia de polaritate electrică	Exemple
—	Direcţii oarecare şi sînt în număr infinit	
A^2	[010] = [Y] = A^2	Zahăr de trestie
P^2	Direcţii oarecare în nr. infinit cu excepţia direcţiilor ⊥ pe P, care nu sînt polare.	
P^2		
A^3	[0001] = [Z] = A^3	
A^3 3P	[0001] = [Z] = A^3	Turmalina
A^2 P′ P″	[001] = [Z] = A^2	Calamina (hemimorfitul)
A^4	[001] = [Z] = A^4	
A^4 2P′ 2P″	[001] = [Z] = A^4	Baracitul *
A^6	[0001] = [Z] = A^6	
A^6 3P′ 3P″	[0001] = [Z] = A^6	

Fenomenul de piroelectricitate a fost observat prima dată la cristalele de turmalină cristalizate în clasa hemimorfă $A^3$3P a sistemului trigonal prezentînd o axă de simetrie polară. Cristalele de turmalină în urma unei variaţii de temperatură se încarcă cu sarcini electrice opuse la cele două capete ale axei polare de simetrie. Capătul axei încărcat pozitiv la încălzirea unui cristal este numit „pol analog“, iar acel încărcat negativ este numit „pol antilog“ (fig. nr. 62). Acest fenomen constă în excitarea unui moment electric în urma unei schimbări uniforme sau neuniforme de temperatură, în masa cristalelor şi se rezumă la separarea sarcinilor electrice (pozitive şi negative) la cele două terminaţii ale cristalului (ale axei polare). Fenomenul se produce atît pe un cristal întreg cît şi pe un

* Boracitul este dimorf, prin încălzire la 265°C devine cubic, sub această temperatură este rombic, modificaţie care este piroelectrică.

fragment. În cazul unei răciri uniforme a cristalului piroelectric de turmalină fenomenul electric se produce în sens invers, adică capătul pozitiv este încărcat de astă dată cu electricitate negativă, iar capătul negativ este de asemenea încărcat pozitiv.

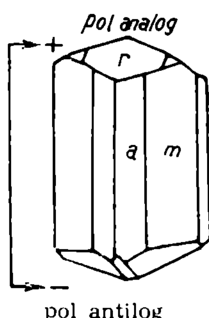


Fig. 62. Cristal de turmalină cu axa c de simetrie polară : polul analog (+) și polul antilog (—).

Metoda care permite un studiu calitativ al piroelectricității a fost dată de Kundt. După metoda lui Kundt cristalul se încălzește într-o baie de aer, apoi este trecut prin flacăra unui bec de gaz, legat metalic cu pămîntul. Scopul urmărit prin această operație este de a descărca electricitatea ce s-a produs pe suprafața cristalului prin intermediul flacării. Se lasă apoi cristalul să se răcească lent. În acest timp se produce electricitate pozitivă la un capăt și electricitate negativă la celălalt capăt. Pentru a se face vizibilă repartiția electricității pe suprafața cristalului se pulverizează pe suprafața lui amestec de miniu (roșu) și pulbere de sulf (galbenă). Pulverizarea se face cu ajutorul unei site construită din pînză țesută din fire de bumbac. Pulberea de miniu și sulf trecută prin această sită deasă, prin frecare se electrizează pulberea de miniu devenind electric pozitivă, cea de sulf electric negativă. Această pulbere încărcată electric se fixează pe suprafața cristalului și anume pulberea roșie de miniu la polul negativ (antilog) iar cea galbenă de sulf la polul pozitiv (analog) al cristalului. Poziția celor doi poli iese în evidență prin contrastul de culoare a celor două feluri de substanțe. Se poate determina și cantitativ electricitatea produsă la cele două capete ale cristalului cu ajutorul unui electrometru cînd constatăm :

a) cantitatea de electricitate depinde de diferența de temperatură inițială și finală. Cu cît diferența este mai mare cu atît cantitatea de electricitate este mai mare ;

b) cantitatea de electricitate nu depinde de lungimea cristalului ;

c) cantitatea de electricitate este cu atît mai mare cu cît secțiunea cristalului este mai mare.

6.3. PIEZOELECTRICITATEA

Acest fenomen a fost descoperit în 1880 de fizicienii Pierre și Jacques Curie. Piezoelectricitatea se obține la o altă serie de substanțe rău conducătoare de electricitate cristalizate în clase fără centru de simetrie prin exercitarea de presiuni sau tracțiuni, deci prin forțe mecanice de

astă dată se dezvoltă electricitatea. Prin revenirea cristalului în starea sa inițială se dezvoltă electricitate de sens contrar. Mărimea sarcinilor electrice depinde de intensitatea forței solicitatoare și nu de lungimea cristalului deformat prin solicitările mecanice. Fenomenul a fost studiat pe cristale de cuarț, varietate de temperatură joasă cu simetria $A^3\ 3A^2$. Piezoelectricitatea se obține pe lame de cuarț tăiate perpendicular pe una din cele trei axe liniare-polare. Polaritatea sau nepolaritatea unei direcții se explică prin structura reticulară (fig. nr. 63). În direcțiile A A' așezarea particulelor este aceiași indiferent de sensul în care sînt considerate (aceste direcții sînt considerate nepolare). În direcțiile B B' particulele se grupează într-o anumită succesiune într-un sens al direcției care este inversată în sensul contrar (este vorba de direcții considerate polare). Dacă se fac aceleași operațiuni de presiune sau tracțiune pe lame tăiate în direcția axei ternare (A^3) nu se vor obține fenomene de piezoelectricitate. Efectele piezoelectrice sînt un exemplu de transformare al energiei mecanice în energie electrică și invers a energiei electrice în energie mecanică, cristalele de cuarț jucînd rol de transformator de energie. Ulterior fenomenul a fost observat și la cristalele de turmalină, de topaz, de blendă, de boracit. Deci acest fenomen se produce numai la cristale cu axe de simetrie polare. Clasele de simetrie care conduc la fenomene de piezoelectricitate : A^2 ; P^2 ; $A^2\ P'\ P''$; $A^2\ A'^2\ A''^2$; A^3 ; $A^3\ 3P$; $A^3\ 3A^2$; A^4 ; $A^4\ 2A^2$; $A^4\ 2P'\ 2P''$; $A^4\ 2A^2\ 2P'$; $A^4\ 2A^2\ 2A'^2$; A^6 ; $A^6 3P\ 3P'$; $A^3\ 3A^2\ 3P''$; $A^6\ 3A^2\ 3A'^2$; $3A^4\ 4A^3\ 6P$.

Explicația fenomenului este legat de tipul de structură cristalină a cristalului. La apariția fenomenului de piezoelectricitate se produce deplasarea rețelei cationilor față de rețeaua anionilor, deplasare provocată prin comprimarea sau întinderea structurii cristaline ionice în direcția unei axe polare cea ce produce o modificare a distanțelor dintre pozițiile relative ale cationilor și anionilor. În aceste condiții sarcinile de valență nu sînt în întregime compensate și de aici posibilitatea de apariție de sarcini la capetele axelor polare.

Cuarțul este mineralul piezoelectric cu cele mai importante întrebuințări în tehnică ; se pot produce unde cu frecvențe care depășesc frecvența undelor audibile (ultrasunete), în radiofonie ca stabilizatoare ale frecvențelor în aparatura de radioemisiune, ca oscilografe piezoelectrice, ca amplificatoare piezoelectrice, microfoane piezoelectrice, în construirea aparatelor defectoscoape pentru studiul defectelor pieselor metalice etc.

Trebuie menționat că în cazurile în care cristalele de cuarț sînt maclate, efectul de piezoelectricitate se anulează deoarece cele două cristale maclate au axele binare polarizate în sens contrar ca urmare a poziției lor simetrice în maclă, de unde și denumirea de „macle antipiezoelectrice". Deci cristalele de cuarț ca să fie piezoelectrice trebuie să fie cristale perfecte, nemaclate, nedeformate, ceea ce se întîlnește foarte rar în natură de aici și prețul ridicat al acestor cristale.

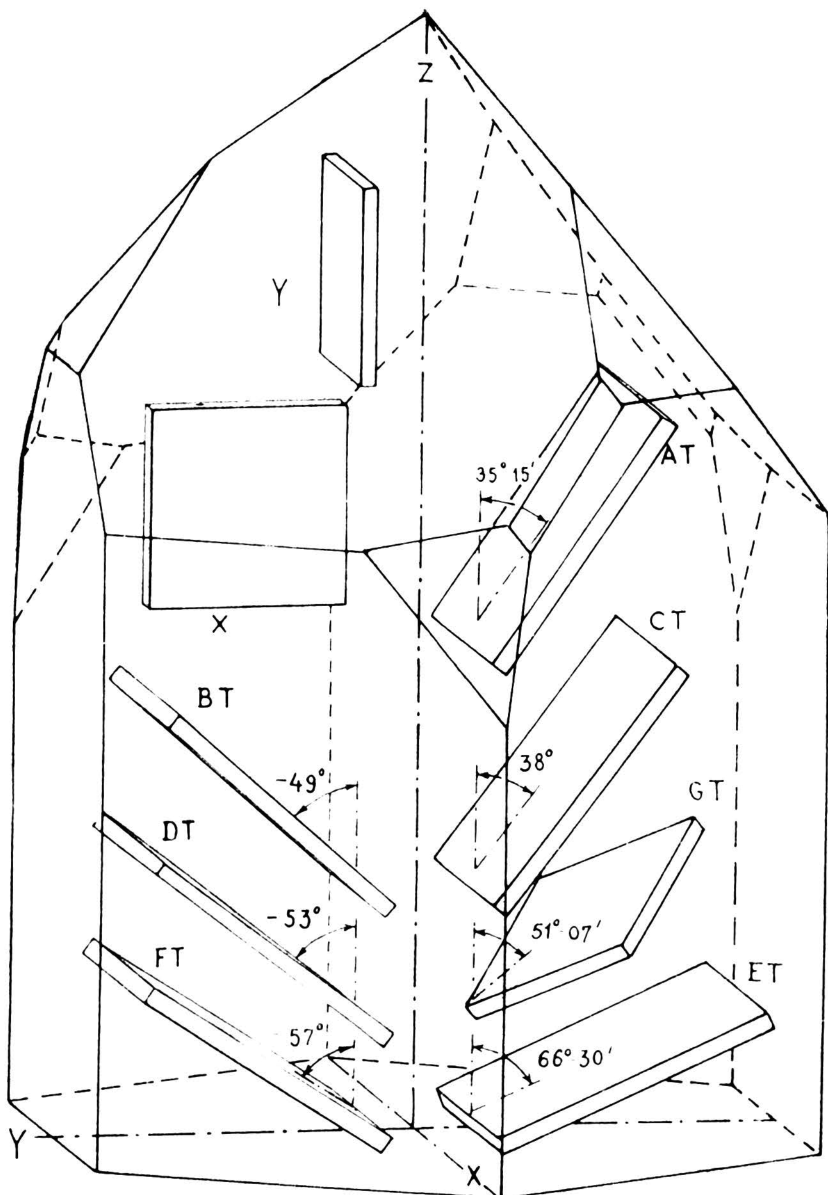


Fig. 63. Piezoelectricitatea la cristale de cuarț. Pe model sînt desenate diferite direcții de tăiere practicate în vederea obținerii unor plăci oscilatoare cu diferite caracteristici

6.4. POLARIZAREA DIELECTRICĂ A MINERALELOR

Cristalele dielectrice se comportă într-un cîmp electric omogen în mod similar comportării într-un cîmp magnetic. Un cristal dielectric

suspendat între doi conductori încărcați cu electricitate de semn contrar se electrizează și se orientează în cîmpul electric inductor ca și în cîmpul magnetic în conformitate cu simetria cristalului, cu axa mare de electrizare în direcția liniilor de forță ale cîmpului. Polarizarea dielectrică este corespondenta magnetizării, se exprimă prin mărimea vectorială P, ce variază cu direcția și este funcție de coeficienții de susceptibilitate (η) de constantele dielectrice (ε) de natura și de simetria substanței cristalizate. Suprafețele vectoriale au formă fie elipsoidală fie sferică. După forma și poziția elipsoidului de electrizare, se disting clase de simetrie uniaxe sau biaxe similare celor de la proprietățile optice, termice și magnetice.

Constantele dielectrice sînt exprimate în unități c.g.s. față de vid pentru care se ia valoarea 1.

Exemple :	halit	$\varepsilon = 5{,}77$		
	calcit	$\varepsilon_a \parallel C = 8{,}02$	$\varepsilon_b \perp C = 8{,}58$	
	cuarț	$\varepsilon_a \parallel C = 4{,}60$	$\varepsilon_b \perp C = 4{,}34$	
	baritină	$\varepsilon_a = 7{,}65$	$\varepsilon_b = 1260$	$\varepsilon_c = 7{,}70$

Susceptibilitatea electrică depinde de structura cristalului, deci de structura atomului, respectiv ionilor constitutivi, în care se produc deplasări ale sarcinilor pozitive și negative sub influența cîmpului electric. Constanta dielectrică variază în raport cu compactitatea structurii reticulare ; direcțiile cu densitatea reticulară cea mai mare sînt și direcțiile cu constantele dielectrice cele mai mari.

6.5. APLICAȚII PRACTICE

1. *Separarea electrostatică a mineralelor ;* această metodă se bazează pe capacitatea mineralelor de a prezenta conductibilități electrice diferite. Prin această metodă se pot separa mineralele bune conducătoare de electricitate ca magnetitul, ilmenitul, hematitul, pirita, pirotina, cromitul, de minerale moderat conducătoare de electricitate ca amfibolii și piroxenii ferici, turmalina, biotitul și de mineralele rău conducătoare ca sulfații, carbonații, cuarțul, spinelii, corindonul.

2. *În prospectarea subsolului ;* deosebirile de conductibilitatea electrică a mineralelor și agregatelor de minerale (roci, minereuri) sînt folosite în metodele de prospectare a subsolului ; parametrul folosit este inversul conductibilității „rezistivitatea electrică", valoarea pe care se bazează prospecțiunea electrică. Acest parametru variază de la 1 ohm-metru (marne, nisipuri cu apă sărată) pînă la mii ohmii-metrii (calcare, anhidrit, sare, sisturi cristaline).

7. PROPRIETĂȚI MAGNETICE

Orice sarcină electrică în mișcare generează un cîmp magnetic. Proprietățile magnetice determinate de sarcina și mișcările electronilor sînt de trei feluri : diamagnetice — mineralele sînt respinse în cîmpul magnetic neomogen spre zona densității minime a liniilor de forțe ; paramagne-

tice — mineralele sînt atrase în cîmpul magnetic neomogen spre zona cu liniile de forţă cu densitate maximă ; feromagnetice — mineralele sînt atrase la fel ca substanţele paramagnetice, dar efectul este incomparabil mai puternic, constituind o proprietate specifică unor anumite substanţe cristalizate.

Susceptibilitatea magnetică X este o caracteristică a substanţelor şi explică comportarea lor în cîmpul magnetic. Susceptibilitatea diamagnetică prezintă o valoare negativă şi este de ordinul 10^{-6} unităţi c.g.s. Susceptibilitatea paramagnetică este pozitivă şi arată valori de 10^{-3}—10^{-4} unităţi c.g.s., iar susceptibilitatea substanţelor feromagnetice este pozitivă şi în jur de 10^{6} unităţi c.g.s.

Magnetismul electronic al substanţelor se poate explica în felul următor : cînd un orbital este ocupat cu doi electroni, spinii acestora se compensează total. Cînd orbitalii moleculelor, atomilor, ionilor unor substanţe sînt ocupaţi cu perechi de electroni cu spin opus, substanţa nu are moment magnetic, ea este diamagnetică. Paramagnetismul se manifestă la substanţe care au molecule, atomi, ioni la care există electroni necuplaţi adică au orbitalii ocupaţi de un singur electron. Aceştia au moment magnetic permanent, care se manifestă şi în afara unui cîmp magnetic exterior.

7.1. TIPURI DE MAGNETISM

7.1.1. Diamagnetismul

La substanţele diamagnetice toţi electronii sînt cuplaţi doi cîte doi, fenomen care se menţine şi în prezenţa unui cîmp magnetic. Cîmpul magnetic exterior provoacă o uşoară deformare a orbitalilor determinînd un slab moment magnetic proporţional cu intensitatea cîmpului magnetic şi care persistă numai în timpul cînd acesta se manifestă. De aceea substanţele diamagnetice sînt respinse din cîmpul magnetic. Diamagnetismul nu variază cu temperatura spre deosebire de paramagnetism care scade la creşterea temperaturii.

7.1.2. Paramagnetismul

Electronul în rotaţie în jurul nucleului generează un cîmp magnetic, iar momentul magnetic al unui electron în mişcarea sa pe o orbită este o mărime cuantificată ca şi momentul mecanic şi este definit prin relaţia

$$\mu_B = \frac{he}{4\pi mc}$$

e = sarcina electronului
μ_B = magneton Bohr
h = constanta lui Planck
m = masa electronului
c = viteza luminii

Acest moment magnetic elementar a cărui valoare numerică este $9{,}273 \cdot 10^{-24} A \cdot m^2$ este numit un „magneton Bohr" ; el derivă din mărimi fundamentale ca sarcină şi masa electronului, constanta lui Planck şi viteza luminii.

Momentul magnetic de spin μ_s al unui singur electron este dat de ecuaţia :

$$\mu_s = g\sqrt{s(s+1)}\,\mu_B$$

în care s = numărul cuantic de spin al electronului care este egal cu 1/2. Factorul g este raportul giromagnetic, determinat de distanţa diferită a mesei (spre centru) şi a sarcinii (spre periferie). Mărimea $\sqrt{s(s+1)}$ semnifică valoarea momentului cinetic al electronului şi reprezintă raportul dintre momentul magnetic şi momentul cinetic de spin. Pentru electronul izolat, g are valoarea 2,00.

Momentul magnetic de spin al unui atom determinat pentru un electron impar este :

$$\mu_s = 2\sqrt{1/2(1/2+1)}\mu_B = \sqrt{3}\mu_B = 1{,}73\mu_B$$

Există elemente care posedă mai mulţi electroni necuplaţi. În acest caz, se foloseşte ecuaţia anterioară pentru a calcula momentul magnetic datorat numai spinilor electronilor necuplaţi. În general masa momentelor magnetice experimentale diferă de valorile de spin calculate din cauza contribuţiei momentelor magnetice orbitale (tabelul nr. 13). Contribuţia

Tabel Nr. 13

Momente magnetice calculate şi experimentate pentru cîţiva ioni (în magneton Bohr).

Elemente	Nr. electronilor necuplaţi	Momente magnetice	(în μ_B)
Cu^{2+}	1	1,73	1,70—2,20
Ni^{2+}	2	2,83	2,80—4,00
Cr^{3+}	3	3,87	~3,80
Fe^{2+}	4	4,90	5,10—5,50
Mn^{2+}	5	5,92	~5,90
Pb^{3+}	6	6,93	~9,70
Cd^{3+}	7	7,94	7,90

momentelor magnetice orbitale este mică, şi este egală cu zero atunci cînd electronul impar se află într-un orbital s, cînd şi numărul cuantic magnetic m = O ; exemplu elementele alcaline, în stare de vapori. Aceste elemente în stare solidă sînt foarte slab paramagnetice. În această stare, cînd particulele dintr-un cristal se află la distanţe foarte mici unele de altele, orbitalii straturilor de valenţă se întrepătrund atît de mult, încît electronii de valenţe nu mai aparţin unui anumit atom ci devin comuni atomilor întregului cristal. În locul unor niveluri de energii discrete, apar în metale zone de energii lărgite numite „benzi de valenţă". Porţiunea cu energie înaltă şi neocupată cu electroni se numeşte „bandă de conducţie". La temperaturi mai înalte de O°K o parte din electronii din banda de valenţă trec în banda de conducţie. Electronii de valenţă dispersaţi pe o bandă de conducţie îşi compensează în mare măsură momentele de spin, asigurînd starea paramagnetică. Există puţine substanţe paramagnetice.

Magnetizarea, sau momentul magnetic care ia naştere într-o substanţă aşezată într-un cîmp magnetic este proporţională cu intensitatea H, a cîmpului. Constanta de proporţionalitate X numită susceptibilitatea magnetică este o proprietate specifică fiecărei substanţe.

Susceptibilitatea moleculară a unei substanţe paramagnetice este dată de suma a doi termeni, unul negativ şi mic (10^{-6} unitate c.g.s), altul pozitiv şi de obicei mult mai mare :

$$X_{mol} = X_{dia} + X_{para}$$

După cum s-a mai spus susceptibilitatea diamagnetică este independentă de temperatură in timp ce susceptibilitatea paramagnetică variază invers proporţional cu temperatura absolută.

$$X_{para} = C/T$$

C = constanta de proporţionalitate, numită constanta lui Curie şi care este specifică fiecărei substanţe paramagnetice. În absenţa unui cîmp magnetic momentele de spini ale electronilor necuplaţi sînt orientate la întîmplare în toate direcţiile posibile ; în cîmpul magnetic momentele magnetice tind să se orienteze paralel cu cîmpul. Acestei orientări i se opun însă mişcările termice ale moleculelor sau ionilor. Fenomenul de aliniere paralel cu cîmpul, este comparabil cu orientarea acului unei busole în cimpul magnetic al pămintului, dar diferă de acesta avînd loc la scară atomică. Momentul magnetic creat nu poate avea decît două orientări opuse : una „paralelă", alta„ antiparalelă". Cele două orientări corespund unor energii diferite, una joasă alta înaltă.

$$-\frac{1}{2}gH\mu_B \quad \text{şi} \quad \frac{1}{2}gH\mu_B$$

În aceste expresii g = raportul giromagnetic (= 2,00 pentru un electron) H = intensitatea cîmpului magnetic exterior, iar μ_B = magnetonul Bohr.

Energia necesară pentru a reorienta magnetul elementar de la sensul corespunzînd energiei joase la cel corespunzînd energiei înalte este :

$$\Delta E = \frac{1}{2}gH\mu_B - \left(-\frac{1}{2}gH\mu_B\right) = gH\mu_B$$

Cum $\Delta E = h\nu$, frecvenţa ν care corespunde acestei energii este

$$\nu = \frac{gH\mu_B}{h}$$

Numai o astfel de frecvenţă (ν) poate fi absorbită producînd o reorientare a spinului electronului necuplat. Cum g, h şi μ_B sînt constante ΔE şi ν sînt funcţie de intensitatea H, a cîmpului magnetic exterior.

Observarea comportării magnetice a mineralelor sub influenţa unui cîmp magnetic inductor, se realizează prin urmărirea modului de manifestare a unor bastonaşe confecţionate din mineral sau a unor tubuşoare

de sticlă umplute cu pulbere de mineral suspendate între polii unui electromagnet în formă de potcoavă (fig. nr. 64).

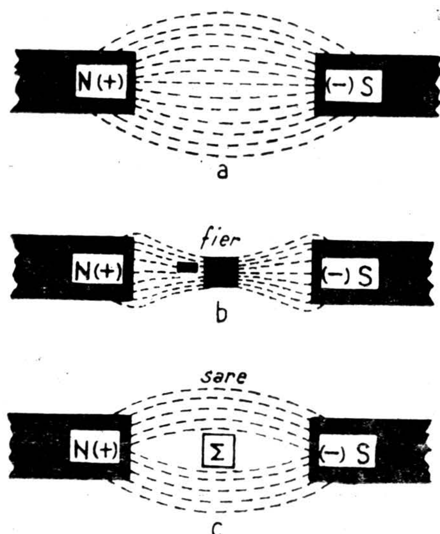


Fig. 64. Modificarea unui cîmp magnetic.
a = cîmp normal neperturbat ; b = cîmp perturbat de un corp paramagnetic ;
c = cîmp perturbat de un corp diamagnetic

7.1.3. **Feromagnetismul**

Există unele substanţe dintre care cea mai cunoscută este fierul, care prezintă momente magnetice foarte mari (pînă sau chiar mai mari de 10^6) în comparaţie cu substanţele paramagnetice. Aceste substanţe sînt numite feromagnetice iar fenomenul, feromagnetism. La substanţele feromagnetice saturaţia magnetică are loc la intensităţi relativ mici ale cîmpului magnetic. Susceptibilitatea magnetică la aceste corpuri nu este o constantă ci o funcţie a intensităţii cîmpului. Ea scade cu temperatura ca şi la substanţele paramagnetice. Există o deosebire esenţială între substanţele paramagnetice şi cele feromagnetice. Anume la substanţele paramagnetice susceptibilitatea scade continuu cînd creşte temperatura, în timp ce la substanţele feromagnetice se produce o discontinuitate bruscă la o anumită temperatură numită „punctul Curie" (fig. nr. 65) şi atunci cînd reţeaua cristalină nu se schimbă.

Feromagnetismul se întîlneşte numai la substanţele solide cristalizate ; deasupra punctului Curie, substanţele devin paramagnetice, răcite sub punctul Curie ele devin din nou feromagnetice, transformarea fiind reversibilă.

Multe substanţe feromagnetice aşezate într-un cîmp magnetic (sub punctul Curie) rămîn magnetizate şi după îndepărtarea cîmpului ele deci devin „magneţi permanenţi". Încălziţi peste punctul Curie, magneţii permanenţi se demagnetizează, dar pot fi magnetizaţi din nou după răcire

sub influența unui cîmp magnetic. Puține elemente sînt feromagnetice Fe(T_C= 769°C) ; Co(T_c = 1120°C) ; Ni (T_c= 360°C) ; o serie de aliaje sintetice sînt mai feromagnetice decît fierul de exemplu : „alnico V", (Fe, Al, Ni, Co, Cu), sau aliajul Heasler ($MnAlCu_{12}$), care nu conține nici un element feromagnetic. Ca minerale amintim pirotina (T_c = 300°C) și magnetitul (T_c = 525°C).

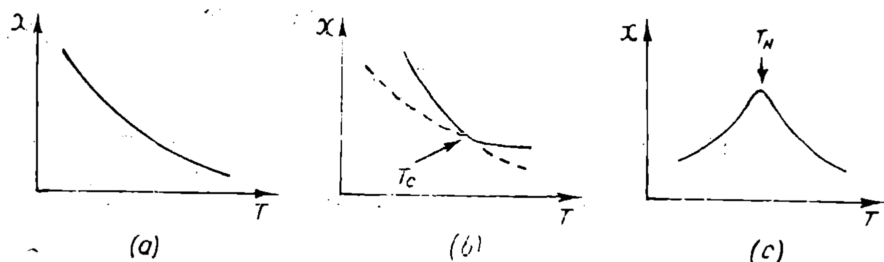


Fig. 65. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice (T_c = punct Curie, T_N = punct Neél) : a) substanțe paramagnetice ; b) substanțe feromagnetice ; c) substanțe antiferomagnetice.

7.1.4. Antiferomagnetismul

Antiferomagnetismul seamănă cu feromagnetismul ; contrar substanțelor feromagnetice, la substanțele antiferomagnetice, magnetizarea crește cu creșterea temperaturii pînă la puncul Néel (T_N). Dacă la substanțele feromagnetice se constată orientarea paralelă a spinilor electronici pe porțiuni relativ mari ale cristalului (Domeniile Weiss cu dimensiuni 10^{-3} cm), la substanțele antiferomagnetice spinii electronici sînt orientați antiparalel cu atomii vecini din rețea. Prin încălzire o parte din ce în ce mai mare de atomi adoptă o orientare întîmplătoare a spinului lor. La punctul Néel orientarea antiparalelă a spinilor dispare complet. Deasupra punctului Néel antiferomagnetismul dispare, substanța devenind paramagnetică. Exemple de materiale antiferomagnetice sînt cromul, unele halogenuri (MnF_2), oxizi (Fe_3O_4), feritele, sulfuri (FeS) în rețeaua cărora atomii au alternativ spini antiparaleli.

7.2. RELAȚIA DINTRE MAGNETISM ȘI SIMETRIA CRISTALELOR

Intensitatea cimpului magnetic este o proprietate dependentă de simetria mineralelor. La mineralele amorfe și cele cristalizate în sistemul cubic, intensitatea nu variază cu direcția, în timp ce la mineralele anizotrope arată o intensitate care variază cu direcția și este reprezentată sub forma unui elipsoid. Din punct de vedere magnetic deci mineralele sînt izotrope sau anizotrope paramagnetice sau diamagnetice ,uniaxe, biaxe, pozitive și negative. De exemplu : paramagnetice uniaxe pozitive — cristalele de siderit ; paramagnetice uniaxe negative — cristalele de beril, vezuvian, turmalină ; diamagnetice uniaxe pozitive — cristalele de calcit ; diamagnetice uniaxe negative — cristalele de zircon, de stibiu, de arsen, de gheață.

Separarea magnetică a mineralelor care se bazează pe capacitatea de magnetizare diferită. Separarea se realizează cu ajutorul unui electromagnet introdus într-un circuit electric continuu sau alternativ a cărui intensitate poate fi variată ; mineralele diferit magnetizate se pot separa. Prin creşterea treptată a intensităţii curentului electric se pot extrage fracţiuni de minerale din ce în ce mai slab magnetice. Aceste fracţiuni pot fi apoi concentrate în minerale magnetice prin alte metode (separarea electrostatică, separarea cu lichide grele, separaţii chimice etc.). Prin această metodă se obţin concentrări industriale de minereuri.

O altă aplicaţie priveşte prospectarea subsolului. Proprietăţile magnetice ale mineralelor de fier sînt folosite în prospecţiunea magnetometrică în vederea detectării zonelor de acumulări cu minerale feromagnetice. Cu ajutorul variometrelor se urmăresc abaterile valorilor cîmpului magnetic terestru, numite anomalii magnetice. Corelarea acestor date cu lucrări prin sondaje sau miniere poate conduce la delimitarea unor zone interesante din punct de vedere al acumulărilor de minereuri de fier.

Tabelul 14

Susceptibilităţi magnetice ale principalelor minerale diagenetice, paramagnetice şi feromagnetice (din Parfenoff, 1970).

Mineralul	Susceptibilitatea magnetică $x \cdot 10^6$ uem	Mineralul	Susceptibilitate magnetică $x \cdot 10^6$ uem
Apatit	—2,64	Pleonat (var. spinel)	10—25
Gips	—1,0		
Cuarţ	—0,46	Grosular Fe	13—47
Topaz	—0,42	Hedenbergit	15—25
Aragonit	—0,41	Actinot	15—25
Calcit	—0,38	Olivină	15—35
Ortoză	—0,37	Monazit	18,9
Corindon	—0,34	Hornblendă	19—23
Celestină	—0,34	Goethit	21—25
Baritină	—0,31	Pirop	21—50
Fluorină	—0,28	Epidot	23,9
Casiterit	—0,08	Schorlamit (var. granat)	25—31
Disten	—0,01		
Zircon	—0,13	Piroluzit	25— 32
Pirită	—0,21	Piroxeni Fe	26—130
Spinel	—0,62	Biotit	28—45
Beril	—0,68	Melanit	36
Dolomit	—0,92	Hornblendă Fe	38—130
Marcasită	1,0—4,0	Andradit	51— 95
Muscovit	1,0—4,0	Almandin	51—120
Rutil	2,0—5,0	Cromit	53—125
Pirop ferifer	10—20	Siderit	56—64
Grossular	10—20	Ilmenit	113—127
Schorlit (var. Turmalină)	10—22	Hematit	172—290
		Pirotină	1500—6100
Sfen	10—22	Magnetit	20000—800000

8. GREUTATEA SPECIFICĂ

8.1. NOŢIUNI GENERALE

Greutatea specifică este o mărime fizică scalară care reprezintă greutatea unităţii de volum a unui corp. Ea se notează cu G şi se exprimă în g/cm^3.

Se operează o distincţie intre noţiunea de greutate specifică şi densitatea notată cu ρ, care reprezintă greutatea relativă a unui corp exprimată în raport cu greutatea apei la temperatura $+4°C$.

Determinarea greutăţii specifice în laborator este posibilă prin mai multe metode, între care menţionăm :

Metoda plutirii. Se folosesc lichide dense, diluabile cu un alt lichid pînă la egalizarea lor cu cea a mineralului analizat astfel ca acesta să rămînă suspendat. Greutatea lichidului se determină cu balanţa Mohr-Westphal sau folosind indicatorii mineralogici din seria lui Goldschmidt.

Metode hidrostatice, bazate pe principiul lui Arhimede. Dintre instrumentele folosite pentru determinarea greutăţii specifice prin metode hidrostatice amintim : picnometrul, balanţa hidrostatică, balanţa Joly, balanţa Schwartz, areometrul Nicholson.

8.2. DEPENDENŢA GREUTĂŢII SPECIFICE DE CHIMISM, STRUCTURĂ ŞI FACTORII DE MEDIU

Greutatea specifică este influenţată de mai mulţi factori printre care se numără compoziţia chimică, structura şi gradul de cristalizare, condiţiile termodinamice (temperatura şi presiunea).

Compoziţia chimică stoechiometrică. Este factorul cu cea mai puternică influenţă asupra greutăţii specifice. Astfel, mineralele, care conţin elemente grele (Pb, Zn, Fe, Cu), au greutatea specifică mai mare. De asemenea, în cadrul fenomenelor de izomorfism, cînd unele elemente sînt înlocuite cu altele, greutatea specifică creşte la termenii care conţin elemente grele.

Structura. S-a constatat că, in condiţiile egale de temperatură corpuri cristalizate, care au aceiaşi compoziţie chimică, pot avea greutăţi specifice diferite. Exemplul tipic il constituie varietăţile polimorfe. Astfel, la diamant, corespunzător formei cubice a elementului carbon, greutatea specifică este 3,52 iar la grafit, corespunzător carbonului cristalizat hexagonal, greutatea specifică este 2,26. La pirită (FeS_2 cristalizată cubic) G = 5,02 iar la marcasită (FeS_2 cristalizată rombic) G = 4,86. Şi tot astfel, la aragonit ($CaCO_3$ cristalizat rombic) G = 2,95, iar la calcit $CaCO_3$ cristalizat trigonal) G = 2,72. Deci, greutatea specifică depinde şi de structura cristalului, mai exact de densitatea reticulară.

S-a remarcat, de asemenea, că greutatea specifică a aceluiaşi mineral variază după cum acesta este în fază cristalizată sau amorfă (sticloasă). Astfel, la cuarţul cristalizat trigonal G = 2,65 iar la cuarţul în stare vitroasă G = 2,23. Berilul cristalizat în sistem hexagonal are G = 2,67 iar în stare vitroasă G = 2,41. Olivina care cristalizează în sistem rombic are G = 3,38 iar în stare vitroasă G = 2,86. Rezultă că procesul de cristalizare a unui mineral este însoţit de o contracţie a volumului şi deci, de o creştere a greutăţii specifice.

8.3. APLICAŢII TEORETICE ŞI PRACTICE

Aplicaţii teoretice. La stabilirea tipurilor de structuri în röntgenometria cristalografică. Cunoscînd volumul celulei (parametrii acesteia obţinîndu-se prin difracţia razelor X) masa moleculară (pe baza compoziţiei chimice) şi numărul lui Avogadro (constant), se poate calcula numărul nodurilor din celula generatoare ocupate de ioni, atomi sau molecule.

În studiul procesului de geneză a rocilor metamorfice. Cunoaşterea greutăţii specifice permite calcularea volumului molecular iar cunoaşterea volumului molecular aduce elemente importante în studiul procesului de geneză a rocilor metamorfice. Conform principiului lui Le Chatelier, dacă se comprimă un sistem chimic în echilibru, la temperatură constantă, echilibrul se va deplasa în favoarea unei reacţii sau transformări chimice din care va rezulta un compus cu un volum molecular mai mic. Sub efectul presiunii, starea de echilibru se deplasează în favoarea unui sistem cu volum molecular mai mic şi deci, cu densitate reticulară mai mare.

În studiul procesului de geneză a unor roci magmatice, de exemplu, a corpurilor bazice stratificate care conduc la acumulări de minerale metalice, cum este pirotina nicheliferă, se impune cunoaşterea valorii greutăţii specifice la temperaturi mai mari, caracteristice proceselor de cristalizare magmatică.

În studiul procesului de geneză a rocilor sedimentare. Transportul şi sedimentarea asociaţiilor de minerale sînt influenţate de greutatea lor specifică. Datorită acestei situaţii, se pot forma acumulări de minerale cu greutate specifică ridicată, unele constituind zăcăminte detritice exploatabile de aur, platină, diamant, casiterit, zircon.

Aplicaţii practice. Cu ajutorul greutăţii specifice pot fi identificate şi determinate minerale, termeni în seriile izomorfe şi gradul de participare a unor faze în dezamestecuri (soluţii solide).

Greutatea specifică variază de la 1,1 — la chihlimbar şi 2,0 la montmorillonit, pînă la 22,5 — la mineralele din grupa osmiridiului (newjanskit, sîserskit). Corespunzător acestor variaţii, distingem :

— minerale grele, în special metale în stare nativă (iridiu 21,6 ; platină 17—19 ; aur 15,6—19,4 ; magneziu 13,5 ; argint 10—12 ;

— minerale din minereuri, cu greutate specifică cuprinsă între 4—7,5 (pirită, blendă, galenă, calcopirită) ;

— minerale de gangă (ganga denumind sterilul care însoţeşte mineralizaţia), cu greutatea specifică între 2—2,5 (cuarţ, biotit) ;

Greutatea specifică a mineralelor

G	Denumirea mineralului	G	Denumirea mineralului
1,71	Borax	3,89—4,19	Willemit
1,99—2,25	Opal	3,90—4,10	Blendă
2,05—2,15	Chabazit	3,94—4,71	Zircon
2,07	Sulf	3,95—4,32	Almandin
2,10—2,20	Stilbit	3,96—3,98	Celestină
2,10—2,20	Grafit	3,98	Wurtzit
2,17	Halit	4,00—4,10	Corindon
2,20	Heulandit	4,00—4,50	Smithsonit
2,25	Natrolit	4,10—4,30	Calcopirită
2,28—2,30	Sodalit	4,12—4,20	Spessartin
2,30	Analcit	4,20—4,25	Rutil
2,32	Gips	4,29	Witherit
2,30—2,40	Apofilit	4,30	Manganit
2,36	Wavellit	4,30—4,60	Baritină
2,39	Brucit	4,40—4,50	Enargit
2,40—2,50	Lazurit	4,40—5,00	Piroluzit
2,45—2,50	Leucit	4,60—4,65	Pirotină
2,42	Colemenit	4,60—4,70	Molibdenit
2,44—2,50	Harmoton	4,60—4,76	Covelină
2,50—2,60	Serpentină	4,60—4,90	Tennantit
2,55—2,65	Nefelin	4,60—5,40	Monazit
2,55—2,75	Cordierit	4,63	Stibină
2,56—2,59	Microclin	4,70	Ilmenit
2,56—2,59	Ortoză	4,89	Marcasită
2,60—2,90	Scapolit	4,70—5,10	Tetraedrit
2,62	Albit	5,02	Pirită
2,65	Cuarț	5,07	Bornit
2,65	Oligoclaz	5,15—6,57	Columbit
2,67—2,90	Beril	5,18	Magnetit
2,68	Vivianit	5,30	Hematit
2,70—2,90	Clorit	5,50	Millerit
2,71	Calcit	5,50—5,80	Calcozină
2,71	Labradorit	5,55	Proustit
2,73	Bytownit	5,83	Bournonit
2,76	Anortit	5,85	Pirargirit
2,80—2,90	Muscovit	5,90—6,10	Scheelit
2,80—2,90	Lepidolit	6,00	Crocoit
2,80—2,95	Prehnit	6,07	Arsenopirită
2,80—3,00	Datolit	6,10—6,90	Skutterudit
2,80—3,00	Dolomit	6,14	Cuprit
2,65—3,80	Pirop	6,33	Cobaltină
3,70—3,80	Staurolit	6,36—6,39	Anglezit
3,71—3,75	Crisoberil	6,50—7,00	Wulfenit
3,72—3,76	Stronțianit	6,50—7,10	Vanadinit
3,77	Azurit	6,50—9,70	Uraninit
3,80—3,90	Siderit	6,55	Ceruzit
3,80—4,39	Fayalit	6,57—8,00	Tantalit
3,82—3,90	Andradit	6,70	Stibiu

— minerale de origine organică, dintre care amintim petrolul cu G = 0,6—0,9 ; ozocheritul cu G = 0,85—0,98 ; asfaltul cu G = 1,1—1,2 ; chihlimbarul cu G = 1,1—2,0 ; cărbunii cu G = 1,1—1,7 etc.

Minerale grele pentru rocile sedimentare sînt considerate mineralele care au greutatea specifică mai mare decît cea a bromorfomului (G= 2,85). Modul de comportare a acestor minerale grele a fost determinant în practica cercetării domeniului sedimentar.

În tehnica de preparare a minereurilor, diferența de greutate specifică servește la separarea mineralelor cu greutate specifică mare de celelalte componente ale minereurilor, respectiv mineralele cu greutate specifică mică, care formează ganga (sterilul). Este o tehnică cu veche tradiție în țara noastră, practicată încă de acum 2000 ani, pentru separarea aurului (G = 19) de mineralele ușoare cu care este asociat (cuarț, feldspați cu G = 2,5—2,6) și care sînt luate de apă, în timp ce aurul rămînea pe „șaitroc" (un fel de făraș din lemn).

În tehnica de foraj se practică îngreunarea noroaielor de foraj printr-un adaus de baritină (sulfat de bariu cu G = 4,47) pentru a împiedica erupția de gaze. În acest scop s-a încercat și folosirea altor minerale grele: magnetit (G = 5,2), galenă (G = 7,5), pirită (G = 5,0).

În prospecțiunea geofizică, aplicarea metodei gravimetrice se bazează pe legea atracției universale a lui Newton și urmărește cartarea variațiilor în cîmpul gravitației. Se știe că, în diferite puncte de pe suprafața pămîntului, valoarea gravitației depinde de latitudine, altitudine, efectele de maree ale litosferei, topografia terenului înconjurător, distribuția densității sub suprafața terestră. Prospecțiunea gravimetrică vizează izolarea efectului provocat de repartiția spațială neuniformă a maselor de roci din subsol. De aceea, valorile măsurate pe teren, cu gravimetrul, sînt corectate de efectul tuturor celorlalți factori, care fac să varieze gravitația, evidențiindu-se numai anomaliile gravitației provocate de distribuția inegală a maselor de minerale și roci cu densități diferite. Pe baza valorilor măsurate se construiesc apoi curbele de anomalii. Se pot contura anomalii negative — pentru sare, de exemplu, precum și anomalii pozitive — caracteristice zăcămintelor de minereuri.

9. RADIOACTIVITATEA

9.1. CONSIDERAȚII TEORETICE

Un nucleu stabil își menține structura un timp infinit de lung ; există însă configurații ale nucleilor care nu sînt stabile. Asemenea configurații se modifică după care pot exista o durată mai mare sau mai mică, durată caracteristică pentru fiecare nuclid instabil. Instabilității nucleare îi este caracteristic faptul că un anumit nuclid are o existență relativă în timp, deci o existență limitată. La sfîrșitul duratei sale de viață un nucleu instabil suferă o transformare care conduce la o nouă configurație, stabilă sau instabilă. Acest fenomen se numește dezintegrare nucleară sau radioac-

tivă. Denumirea „radioactivă" atribuită dezintegrării se datorește faptului că dezintegrarea nucleului instabil se face cu emiterea din nucleu a unor radiații corpusculare și electromagnetice. La dezintegrarea nucleară, ca la orice transformare nucleară, se aplică legile generale de conservare : a energiei, a impulsului, a momentului cinetic și a sarcinei. În plus, dezin-

Tabel Nr. 16

Valorile spinului nuclear ale categoriilor de nuclizi stabili

Tipul nuclidului Z—N	Spinul nuclear I
Par—par	0
Par—impar, impar—par	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$
Impar—impar	1, 3, 5*

* Numerele 2, 4 se întîlnesc la nuclizii instabili.

tegrarea nucleară trebuie să satisfacă și legea conservării numărului de nucleoni sau pe scurt legea conservării nucleonilor. Conform acestei legi numărul nucleonilor din nucleul inițial trebuie să fie egal cu numărul nucleonilor din nucleul rezultat și a nucleonilor emiși dacă se emit nucleoni.

Tabel Nr. 17

Statistica nuclizilor stabili cunoscuți după paritatea numerelor Z și N

Tipul nuclidului Z—N	Numărul nuclizilor
Par—par	160
Par—impar	56
Impar—par	52
Impar—impar	4

Trătăsurile caracteristice pentru instabilitatea nucleară, în raport cu instabilitatea sistemelor atomice constau în :

— durata medie a unei stări excitate la un nucleu instabil față de cea a unui sistem atomic instabil. În primul caz durata este cuprinsa între 10^{-14}s și 10^{11} ani, în cel de al doilea caz este de ordinul de mărime 10^{-8}s.

— distanțarea nivelelor energetice care la nuclee este de ordinul $10^3 \ldots 10^6$ eV pe cînd la atomi este de ordinul $1 \ldots 10$ eV.

— modul de dezexcitare, la nucleele atomice dezexcitatea se face prin emisie de fotoni la nucleele instabiledezexcitarea se face atît prin emisie

de fotoni cît și de particule cu masa de repaus diferită de zero, ex. particule α sau β.

Dezintegrarea nucleară este un proces individual, caracteristica principală a fenomenului constă în aceea că durata de înjumătățire este neafectată de schimburile de presiune, de temperatură, de cîmp electric sau magnetic.

Probabilitatea de dezintegrare în unitatea de timp a unui nucleu instabil este independentă de influențe exterioare (presiune, temperatură etc.), de istoria acestui nucleu (timpul de cînd a fost format) și este aceeași pentru toate nucleele aceleiași specii. Probabilitatea de dezintegrare în unitatea de timp se notează cu λ. Deci

$dN = -\lambda \cdot dt \times N = -N\lambda dt$ unde :

dt = timp infinitesimal

λ = probabilitatea de dezintegrare

dN = numărul de nuclee care se dezintegrează în timpul dt

N = numărul de nuclee existente la începutul intervalului de timp dt ; semnul — se justifică prin faptul că numărul de nuclee dN care se dezintegrează, conduce la scăderea numărului de nuclee N (fig. 66).

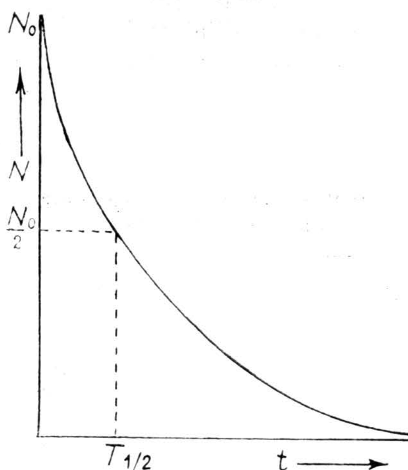


Fig. 66. Scăderea în timp a numărului de nuclee instabile N.

Prin dezintegrarea unui nucleu instabil se formează un alt nucleu — numit nucleu derivat, care poate fi stabil sau tot instabil.

Numărul de nuclee derivate se deduc folosind relația

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

unde $N_0 - N$ = nuclee derivate și care sînt egale cu :

$$N_0 - N = N_0 - N_0 e^{-\lambda t} = N_0 \, (1 - e^{-\lambda t})$$

Dependența de timp a numerelor N și $N_0 - N$ este dată în fig. 67.

O altă mărime folosită este activitatea notată cu Λ şi definită ca numărul dezintegrări care au loc în unitatea de timp într-o cantitate de substanţă radioactivă.

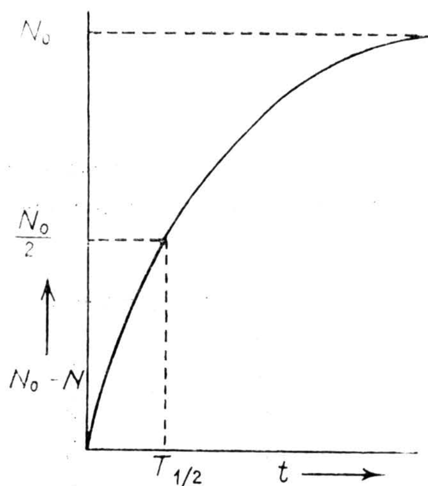


Fig. 67. Creşterea în timp a numărului de nuclee derivate care apar prin dezintegrarea unui nuclid instabil.
$T_{1/2}$ le = durata de înjumătăţire
$N_{0/2}$ le = nuclee derivate

Se remarcă faptul că, activitatea Λ variază în timp cum se întîmplă şi cu numărul de nuclee instabile (fig. 66) şi deci după un timp se reduce la

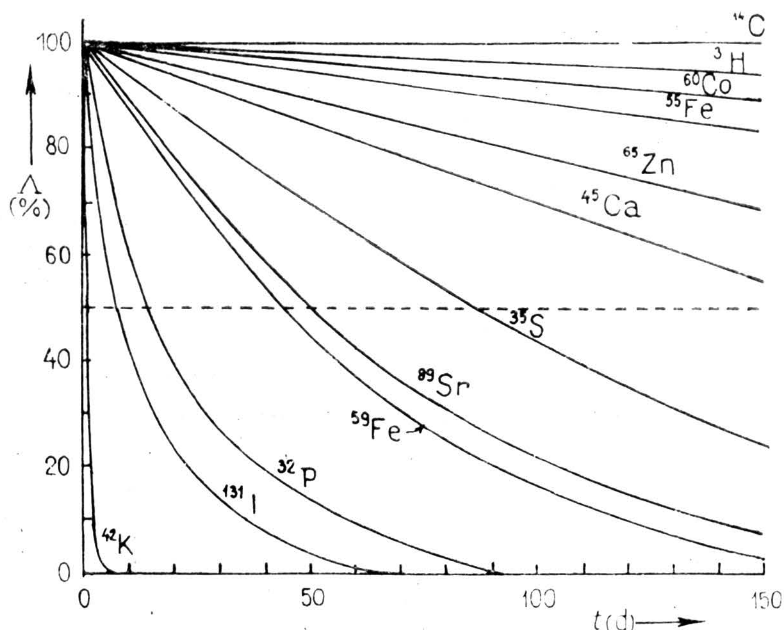


Fig. 68. Variaţia în timp a activităţii exprimate în procente pentru cîţiva radionuclizi.

jumătate. Acest timp se numește durata de îmjumătățire ($T_{1/2}$) (tabelul nr. 18). Activitatea se măsoară în dezintegrări pe secundă ; cum această unitate este prea mică se folosește multiplul curie

$1 \, Ci = 3{,}7 \cdot 10^{10}$ dez/s

Submultiplii curie sînt :
$1 \, m\,Ci = 10^{-3} \, Ci = 3{,}7 \cdot 10^{7}$ dez/s
$1 \, \mu \, Ci = 10^{-6} \, Ci = 3{,}7 \cdot 10^{4}$ dez/s
$1 \, n\,Ci = 10^{-9} \, Ci = 3{,}7 \cdot 10$ dez/s

Tabel nr. 18

Durata de înjumătățire a cîtorva nuclizi instabili mai frecvent utilizați (după A. Oncescu)

Nuclidul instabil Z		A	Durata de înjumătățire	
19	Potasiu	42	12,5	h
53	Iod	131	8,1	d
15	Fosfor	32	14,5	d
26	Fier	59	45	d
38	Stronțiu	89	50	d
16	Sulf	35	87	d
20	Calciu	45	170	d
30	Zinc	65	250	d
26	Fier	55	2,7	a
27	Cobalt	60	5,3	a
1	Hidrogen	3	12,3	a
6	Carbon	14	$5{,}6 \cdot 10^{3}$	a

h = ore, d = zile, a = ani

Pentru a compara scăderea în timp a activității pentru diferiți nuclizi mai importanți este dată curba $\Lambda = f(t)$ pentru radionuclizii ale căror durate de înjumătățire sînt arătate în fig. 68.

Modurile de dezintegrare. Prin dezintegrare configurația unui nuclid se modifică și trece la o nouă configurație care poate fi stabilă sau instabilă. Nucleul inițial prin radioactivitate emite o particulă și/sau un foton trecînd într-un nucleu derivat. Substanța care suferă fenomenul de dezintegrare este constituită din atomi deci prin acest proces se obține trecerea de la un atom cu nucleu inițial la un atom cu nucleu derivat.

Tabelul nr. 19

Valorile sarcinei z și a numărului d masă a pentru cîteva particule emise în dezintegrarea radioactivă

Particula	Simbol	z	a
Foton	γ	0	0
Electron	e^{-}	—1	0
Pozitron	e^{+}	+1	0
Proton	p^{+}	+1	1
Neutron	n	0	1
Helion	α	2	4

Un nuclid este caracterizat prin :

Z = numărul atomic

A = numărul nucleonilor

X = simbolul nuclidului inițial (notat $^{A}_{Z}X$)

ξ = particula emisă în dezintegrare

z = sarcina particulei emise

a = masa particulei emise

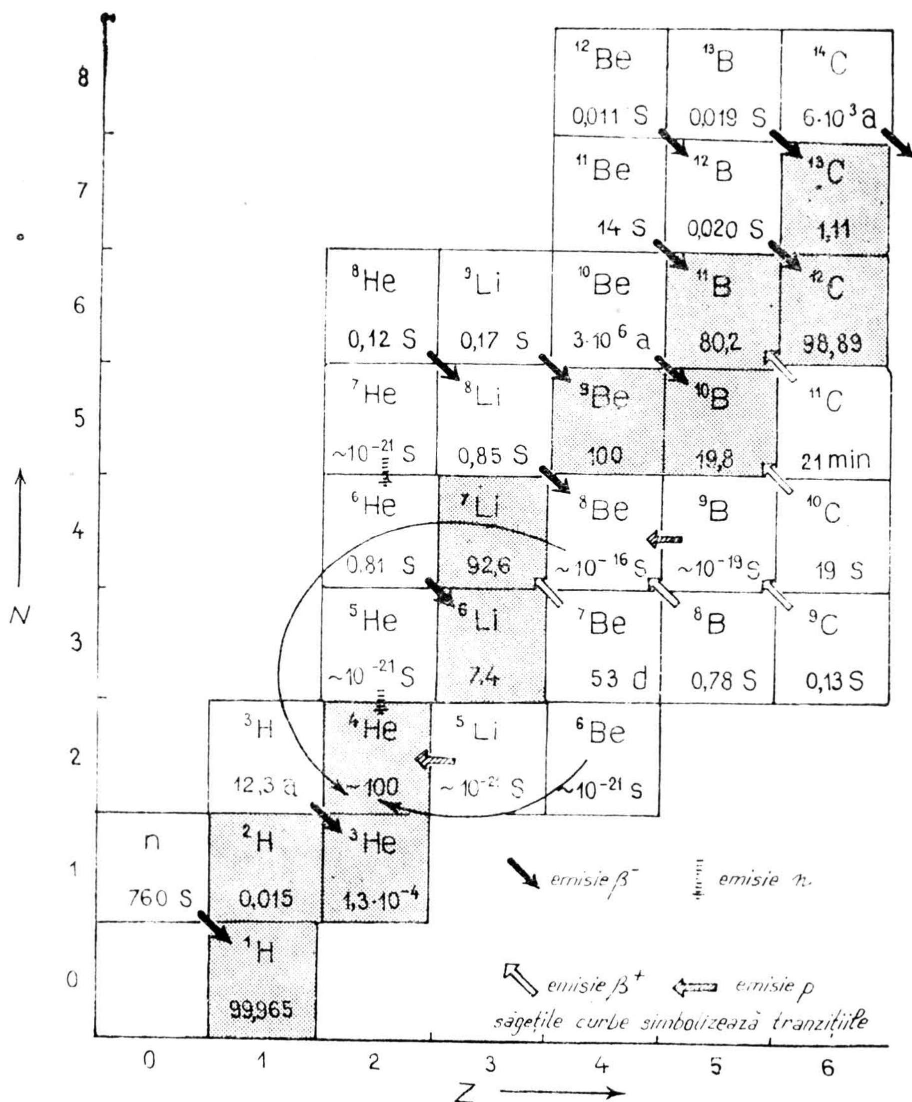
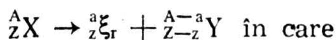


Fig. 69. Tranzițiile nucleare ale nuclizilor instabili de la începutul diagramei N—Z. În căsuțele nuclizilor stabili este arătată abundența naturală iar în acelea a nuclizilor instabili este indicată durata de înjumătățire. Cele două săgeți curbe simbolizează tranzițiile $^{8}B \rightarrow 2\alpha$, și $^{6}Be \rightarrow \alpha + 2p$.

Deci prin procesul de tranziţii radioactive, relaţia se exprimă



$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{a}_{z}\xi_{r} + {}^{A-a}_{Z-z}Y \text{ în care}$$

Y = nuclidul derivat

Relaţia prezentată respectă atît legea conservării sarcinii electrice ($Z = z + Z - z$) cît şi legea conservării nucleonilor ($A = a + A - a$). Particulele emise din nuclee pot fi : α, β^-, β^+, γ emisie de neutroni şi de protoni.

Ca urmare a diferitelor tranziţii are loc, modificarea numărului Z şi a numărului A adică trecerea dintr-o căsuţă în alta a graficului N — Z (fig. 69). Din acest grafic se constată că la nuclizii instabili cu exces de neutroni predomină tranziţia β^-, pe cînd la nuclizii cu exces de protoni predomină tranziţia β^+.

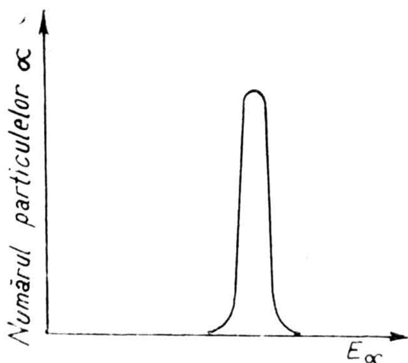
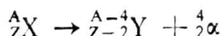


Fig. 70. Particulele care apar printr-o tranziţie α sînt monoenergetice încît spectrul energetic al acestora arată îngust.

Tranziţia α se produce îndeosebi la nuclizii masivi cu $Z > 82$ cînd remarcăm o dezintegrare a nucleului. Particula α reprezintă un nucleu stabil, relaţia pentru un nuclid iniţial X şi un nuclid derixat Y prin tranziţia α decurge



$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^{4}_{2}\alpha$$

Energia particulei α care apare în diferitele tranziţii radiometrice nu depăşeşte 10 MeV. Notînd cu E_y energia cinetică a nuclidului şi cu E_α energia particulei α, energia de dezintegrare notată cu Q în tranziţia α este egală cu $E_y + E_\alpha$.

Deoarece energia de dezintegrare Q are o valoare bine determinată rezultă că şi particula α are o energie determinată.

Spectrul de energie al particulelor α emise de un nuclid instabil, cu o singură tranziție α se prezintă sub forma unui spectru continuu (fig. 70).

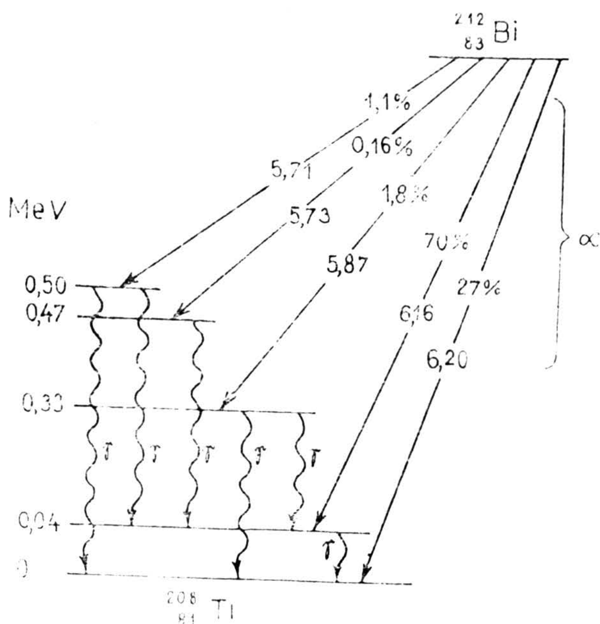


Fig. 71. Schema de dezintegrare a bismutului 212. Tranziții prin mai multe particule α.

În cazul unor tranziții prin mai multe particule α (ex. dezintegrarea α la $^{212}_{83}Bi$ (prezentate în fig. 71), arată pentru spectru de energie un spectru discontinuu ca în fig. 72.

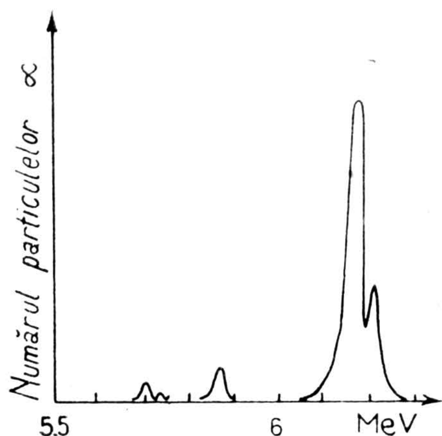


Fig. 72. Spectrul de energie al radiațiilor α emise de $^{212}_{83}Bi$.

Dacă tranziţiei α îi urmează şi o tranziţie γ atunci energia de dezintegrare Q este egală cu suma dintre energia particulei α şi energia fotonului γ. Se cunosc 160 nuclizi instabili care se dezintegrează prin tranziţi α. Radiaţiile α emise au energii discrete cuprinse într-un dome-

Fig. 73. Reprezentarea tranziţiei β^- pentru nuclidul $^{12}_{5}B$ şi a tranziţiei β^+ pentru nuclidul $^{12}_{7}N$ în diagrama N—Z. Ambele tranziţii conduc la $^{12}_{6}C$.

niu de la 4 la 10 MeV iar duratele de înjumătăţire ale nuclizilor variază de la 10^{-6}s, pînă la 10^{10}a $= 10^{17}$s. În tabelul nr. 20 sînt redate duratele de înjumătăţire şi energiile particulelor α ale cîtorva nuclizi instabili.

Tabelul nr. 20

Nuclidul	T $^1/_2$	E
$^{238}_{92}U$	$4{,}5 \cdot 10^{9}$ a	4,18 MeV
$^{212}_{83}Bi$	2,99 h	6,09 MeV
$^{215}_{85}At$	10^{-4} s	8,00 MeV

Emiterea unei particule α are ca efect transformarea treptată a atomului elementului respectiv în atomi mai uşori cu un număr de atomi mai mic cu două unităţi şi cu o masă redusă cu patru unităţi.

Tranziţia β. La dezintegrarea prin tranziţia β, nucleul nu-şi modifică numărul de nucleoni. Putem urmări tranziţia β la nuclizii $^{12}_{5}B$, $^{12}_{6}C$ şi $^{12}_{7}N$,

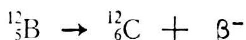
care sînt izobari și au 12 nucleoni în nucleu ; ei diferă doar prin numărul de protoni și neutroni (Z+N).

$^{12}_{6}C$ → 6 protoni și 6 neutroni — (nuclid stabil)

$^{12}_{5}B$ → mai mulți neutroni — (nuclid instabil)

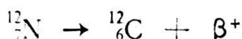
$^{12}_{7}N$ ← mai mulți protoni — (nuclid instabil)

Nuclidul $^{12}_{5}B$ se dezintegrează prin transformarea unui nucleon în proton, cînd neutronul pe nivel ridicat trece pe un nivel protonic mai coborît și se transformă în nuclidul stabil $^{12}_{6}C$ iar pentru conservarea sarcinii electrice s-a creat o particulă cu sarcină electrică negativă (β^-) emis de nucleul care se dezintegrează.



$$^{12}_{5}B \rightarrow {}^{12}_{6}C + \beta^-$$

Nuclidul $^{12}_{7}N$ se dezintegrează prin trasformarea unui proton în neutron el conținînd mai mulți protoni decît neutroni. Asistăm aici la o transformare inversă, cu crearea unei particule electrice pozitivă (β^+) emisă de nucleul care se dezintegrează.



$$^{12}_{7}N \rightarrow {}^{12}_{6}C + \beta^+$$

Prin aceste relații se observă trecerea nuclizilor instabili într-un nucleu stabil $^{12}_{6}C$ respectîndu-se permanent legea conservării sarcinilor electrice. Schema de dezintegrare este reprezentată în diagrama N—Z din fig. 73.

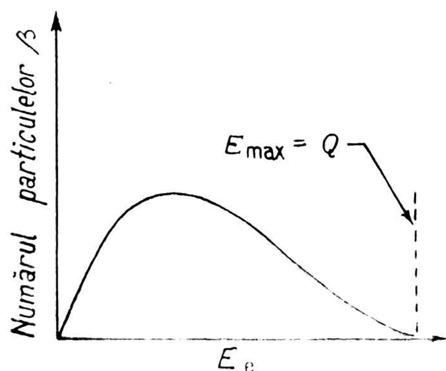
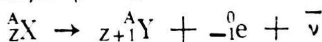


Fig. 74. Spectrul energetic al particulelor β emise într-o tranziție este un spectru continuu.

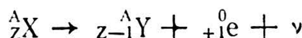
Relația pentru tranziția β^- este



$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}_{Z+1}^{A}Y + {}_{-1}^{0}e + \bar{\nu}$$

$\bar{\nu}$ = simbolul antineutrinului

iar pentru β^+ este



$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}_{Z-1}^{A}Y + {}_{+1}^{0}e + \nu$$

În aceste tranziții apar trei particule fapt care o diferențiază de tranziția α unde apar două particule. Neutrino are sarcina electrică egală cu zero și masa de repaus egală cu zero. Tranziția β^- este energetic posibilă dacă masa atomică a nuclidului inițial este mai mare decît masa atomică a nuclidului derivat deci $Mx > My$.

În cazul tranziției β^+ ea devine posibilă dacă masa atomică a nuclidului inițial depășește, masa atomică a nuclidului derivat, cu cel puțin două mase atomice electronice.

$$Mx > My + 2m = My + 2 \times 0{,}00055u$$

Mx și My = masele atomilor neutri ale nuclidului inițial și nuclidului derivat.

m = masa electronului

ceea ce energetic inseamnă $2m_ec^2 = 1{,}02MeV$

Energia eliberată în tranziția β (a celor trei particule produse) apare egală cu :

$Q = Ey + Ee + E\nu$ $\qquad$ Q = energie eliberată

Spectrul energetic al tranziției β (fig. nr. 74) este un spectru continuu spre deosebire de spectrul discret al tranziției α. Maximumul spectrului energetic continuu al tranziției β determinat experimental este situat la o energie egală cu 1/3 din valoarea $E_{max} = Q$.

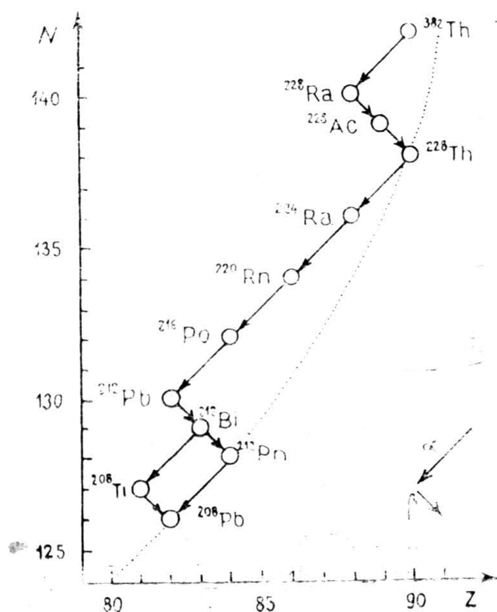
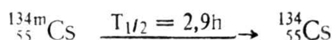


Fig. 75. Seria radioactivă a Th (seria 4n).

Prin emiterea radiaţiilor β sarcina nucleului creşte cu o unitate păstrîndu-se numărul de masă ceea ce determină creşterea numărului atomic cu o unitate.

Tranziţia γ se caracterizează printr-o emisie într-un timp mai mic de 10^{-12}s. Nucleul stabil care se dezintegrează prin tranziţia γ are durata de înjumătăţire mai mică de 10^{-12}s. Există situaţii cînd nucleii instabili au durata de înjumătăţire mai mare, în aceste cazuri tranziţiile γ sînt lente realizîndu-se între 10^{-8}s şi cîteva luni. Nucleul care suferă o tranziţie lentă se numeşte izomer iar tranziţia γ cu $T_{1/2} > 10^{-8}$s se numeşte tranziţie izomeră. Prin tranziţia izomeră se obţine un nuclid cu acelaşi număr de nucleoni A şi acelaşi număr de protoni Z. Nuclidul iniţial diferă de cel derivat doar prin starea energetică, Exemplu de tranziţie izomerică



$$^{134m}_{55}Cs \xrightarrow{T_{1/2} = 2,9h} {}^{134}_{55}Cs$$

m = starea metastabilă (sinonim starea izomerică)

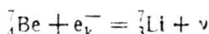
Dezintegrarea unui nucleu se poate face succesiv sau în paralel. Ansamblul tranziţiilor se reprezintă în diagrame numite scheme de dezintegrare.

Modificările numerelor A şi Z în cazul tuturor tranziţiilor radioactive sînt prezentate în tabelul nr. 21.

Tabelul Nr. 21

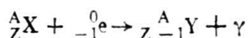
Tranziţia radioactivă	Simbolul	Nuclidul derivat	
Tranziţia α	α	Z—2	A—4
Tranziţia β^+	β^+	Z—1	A
Tranziţia β^-	β^-	Z+1	A
Captura electronică *	CE	Z—1	A
Tranziţia γ	γ	Z	A
Tranziţia izomerică	Ti	Z	A
Conversie internă **	Ci	Z	A
Emisie de neutroni	n	Z	A—1

* Un proton din nucleu se transformă în neutron ca şi tranziţia numai că această transformare în cazul de faţă prin captarea unui electron orbital după schema $p^+ + e^- \rightarrow n + \nu$. Şi aici numărul nucleonilor din nucleu rămîne neschimbat. Exemplu dezintegrarea ^7_4Be în ^7_3Li



$$^7_4Be + e_k^- = {}^7_3Li + \nu$$

Prin această tranziţie apare o vacanţă electronică în pătura K a atomului derivat. Ocuparea vacanţei electronice de pe pătura K conduce la emisia unei radiaţii Röntgen. Ecuaţia generală pentru CE



$$^A_ZX + {}^0_{-1}e \rightarrow {}_{Z-1}^{\ A}Y + \gamma$$

** Energia tranziţiei radioactive se produce între două stări energetice ale unui nuclid şi este comunicată direct din electronii orbitali care este astfel ejectat din atom. Această tranziţie se numeşte tranziţie prin conversie internă.

9.2. RADIOACTIVITATEA NATURALĂ A MINERALELOR

Noţiunile prezentate pînă acum s-au referit la dezintegrarea nuclizilor instabili. Se obişnuieşte să se împartă nuclizii instabili în :

— nuclizi instabili care se găsesc în natură conducînd la radioactivitatea naturală ;

— nuclizi instabili produşi de către om de regulă prin bombardarea nuclizilor, cu radiaţii corpusculare — producînd radioactivitatea articifială.

Nuclizii s-au format în cantităţi diferite în sistemul solar în intervalul de $5 \cdot 10^9$ ani. Nuclizii instabili cu $T_{1/2}$ mult mai mică decît $5 \cdot 10^9$ ani s-au dezintegrat de mult şi au devenit nuclizi stabili. În natură au rămas nuclizii instabili cu $T_{1/2}$ comparabil sau mai mare decît vîrsta sistemului solar. Dintre aceştia 14 se află în cantităţi măsurabile (Tabelul nr. 22).

Tabel Nr. 22

Radionuclizii cu durată de înjumătăţire comparabilă sau mai mare decît vîrsta sistemului solar

Nuclidul instabil	Tranziţia radioactivă	Durata de înjumătăţire ani	Nuclidul derivat
$^{40}_{19}K$	β^-, CE	$1{,}2 \cdot 10^9$	2 stabili
$^{50}_{23}V$	CE	$4 \cdot 10^{14}$	stabil
$^{87}_{37}Rb$	β^-	$6 \cdot 10^{10}$	stabil
$^{115}_{49}In$	β^-	$6 \cdot 10^{14}$	stabil
$^{138}_{57}La$	β^-, CE	$1{,}0 \cdot 10^{11}$	2 stabili
$^{142}_{58}Ce$	α	$5 \cdot 10^{15}$	stabil
$^{144}_{60}Nb$	α	$3 \cdot 10^{15}$	stabil
$^{147}_{62}Sn$	α	$1{,}2 \cdot 10^{11}$	stabil
$^{176}_{71}Lu$	β^-	$5 \cdot 10^{10}$	stabil
$^{187}_{75}Re$	β^-	$4 \cdot 10^{12}$	stabil
$^{192}_{78}Pt$	α	10^{15}	stabil
$^{232}_{90}Th$	α	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	10 instabili *
$^{235}_{92}U$	α	$7{,}1 \cdot 10^9$	11 instabili *
$^{238}_{92}U$	α	$4{,}5 \cdot 10^9$	14 instabili *

* În seria radioactivă respectivă.

Radioactivitatea mineralelor se determină prin măsurarea gradului de ionizare al aerului, folosindu-se electroscopul, camera de ionizare sau contori.

Mineralele care conţin elemente radioactive sînt foarte numeroase; ele fac parte din clasele silicaţilor, fosfaţilor, vanadaţilor, arseniaţilor, carbonaţilor, oxizilor, sulfurilor şi a compuşilor organici.

În prezent se cunosc peste 160 minerale de U, dintre care 30 au fost descoperite în ultimii 15 ani. (Tabelul nr. 23).

Tabelul Nr. 23

Principalele minerale cu elemente radioactive

Gummit	UO_3nH_2O
Clarkeit	UO_3nH_2O
Becquerelit	$2UO_33H_2O$
Schoepit	$4UO_39H_2O$
Fourmarierit	$PbO4UO_35H_2O$
Curit	$2PbO5UO_34H_2O$
Uranosferit	$Bi_2O_32UO_33H_2O$
Vendenbrendit	$CuOUO_32H_2O$
Iantituit	$2UO_27H_2O$
Baddeleyit	ZrO_2
Uraninit	UO_2
Thorianit	ThO_2
Davidit	$(Fe,U,Ce,La)_2(Ti,Fe,Cr,V)_5O_{10}$
Torbernit	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_28\text{-}12H_2O$
Autunit	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_210\text{-}12H_2O$
Uranocircit	$Ba(UO_2)_2(PO_4)_28H_2O$
Salicit	$Mg(UO_2)_2(PO_4)_210H_2O$
Zeunerit	$Cu(UO_2)_2(AsO_4)_210\text{-}16H_2O$
Uranospinit	$Ca(UO_2)_2(AsO_4)_28H_2O$
Tyuyamunit	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_25\text{-}8H_2O$
Carnotit	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_23H_2O$
Metatorbernit	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_28H_2O$
Metaautunit	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_22\text{-}6H_2O$
Metazeunerit	$CU(UO_2)_2(AsO_4)_28H_2O$
Bassetit	$Fe^{2+}(UO_2)_2(VO_4)_212H_2O$
Monazit	$(Ce,La)(PO_4)$
Xenotim	$Y(PO_4)$

Thoriul intră de asemenea în compoziţia a peste 100 minerale majoritatea conţinînd în acelaşi timp şi U. Mineralele propriu-zise de Th sînt mai puţine de zece.

Radiul nu formează minerale de sine stătătoare ci intră ca impurităţi în multe minerale radioactive. Din acest motiv principala sursă de materie primă pentru extracţia elementelor radioactive o constituie mineralele cu U şi Th.

Elementele radioactive se concentrează mai mult în învelişul sialic, în deosebi în rocile acide. Astfel granitele sînt de 2—4 ori mai bogate

decît celelalte roci. Mineralele radioactive au o frecvenţă mai mare în formaţiunile pegmatitice. (tabelul nr. 24).

Tabelul Nr. 24

Conţinutul în elemente radioactive în diferite tipuri de roci

Denumirea rocei	Nr. probelor	Conţinutul in Th x 10^{-5} la 1 gr	Conţinutul in Ux · 10^{12} la 1 gr
Granite	63	2	2,7
Porfire cuarţifere	23	2,20	3,9
Sienite	12	1,70	2,4
Diorite	8	0,99	1,6
Trahite	18	1,79	3
Gabbrouri şi norite	5	0,50	1,0
Diabaze şi dolerite	8	0,22	1,0
Bazalte	18	0,56	1,4
Gneise	14	0,87	12,6
Roci acide intrusive şi efuzive		2,9	2,1
Roci intermediare eruptive		1,7	
Roci bazice eruptive		0,5	
Argile		1,1	
Nisipuri		0,5	
Calcare		0,1	

Prezenţa elementelor radioactive este responsabilă pentru modificarea unor proprietăţi fizice ale mineralelor gazdă. Fenomenele cele mai cunoscute sînt metamictizarea, apariţia aureolelor pleocroice şi colorarea unor minerale care în mod normal sînt incolore.

Metamictizarea reprezintă o trecere a unor minerale din stare cristalizată în stare amorfă datorită distrugerii reţelei cristaline prin bombardare cu particule α, rezultate din dezintegrarea unor elemente radioactive (U sau Th), prezente în compoziţia chimică a mineralelor. Mineralele metamictice devin optic izotrope, pierd clivajul, arătînd spărtură concoidală şi luciu de smoală, duritatea scade şi nu difractă razele X. Se conservă însă morfologia mineralelor anterioare astfel că starea metamictă poate fi considerată ca o pseudomorfoză amorfă după o fază cristalizată. Este interesant că prin încălzire mineralele metamictizate recristalizează cu o creştere a densităţii. Cazurile de metamictizare cele mai cunoscute apar la malacon (α zircon), la thorit, allanit şi au fost frecvent întîlnite în masivul alcalin de la Ditrău (Ianovici, 1934, Constantinescu et al 1982, Iakob, 1982). Se pare că totuşi, simpla prezenţă a elementelor radioactive nu este suficientă, pentru că thorianitul — ThO_2 nu a fost niciodată descris ca metamict.

Aureolele pleocroice reprezintă efectul unui proces de absorbţie luminoasă selectivă şi apar sub forma unor zone circulare ovoidale intens pleocroice înscrise în jurul unor incluziuni microlitice (de zircon, rutil, apatit, sfen, ilmenit, monazit, allanit) existente în mineralele pleocroice (biotit, turmalină, hornblendă, staurolit, clorit). Formarea acestor aureole pleocroice, cu o dimensiune radială maximă de 40 μ este atribuită acţiunii

particulelor α emise de incluziunile minerale cu conținut de elemente radioactive (Ra—C, Th—C) care pătrunzînd în rețeaua cristalină a mineralelor o dezorganizează schimbîndu-i indicii de refracție, birefringența și imprimîndu-i un pleocroism mai pronunțat.

Colorații anormale apar sub influența radiațiilor la mineralele din ganga zăcămintelor radioactive care se colorează în violet — fluorina, în galben — calcitul, în roșu — feldspații, în fumuriu sau violet — cuarțul, în roz — dolomitul, etc.

9.3. APLICAȚII

Metode de determinare a compoziției chimice a mineralelor

Metodele radiometrice de analiză se bazează pe măsurarea radioactivității naturale și a fenomenelor care au loc la interacțiunea radiațiilor nucleare cu materia. Ele sînt în majoritate metode instrumentale nedistructive caracterizate printr-o mare sensibilitate și prin capacitatea de determinare rapidă și precisă a unui număr apreciabil de elemente. Cele mai cunoscute sînt spectrometria α și γ, metoda emanațiilor, autoradiografia prin care se analizează elementele cu numere atomice mai mari de 82 care au izotopi radioactivi naturali și activarea neutronică și diluția izotopică prin care se determină un număr mare de elemente urmă din minerale și roci.

Metode de determinare a vîrstei absolute a mineralelor și rocilor

Unii nuclizi cu nuclee foarte masive produc prin dezintegrare nuclizi instabili; aceștia se dezintegrează în alți nuclizi și se pot obține astfel mai multe generații de radionuclizi sau serii radioactive pînă se ajunge la un nuclid stabil. Pornindu-se de la nuclidul inițial pînă la nuclidul derivat stabil se determină seria radioactivă.

Se cunosc trei serii radioactive principale.

— Seria uraniului $^{238}_{92}U$ cu 8 emisiuni succesive de particule α deci se pierd 32 unități de masă (8×4) ajungînd la termenul derivat RaG sau $^{206}_{82}Pb$. Ca produși intermediari menționăm radiul, radonul, poloniul etc.[1].

— seria actiniului care are ca termen inițial $^{235}_{92}U$ denumit actinouraniu (AcU) și cuprinde pentru alți produși intermediari actiniu iar ca produs final după 7 emisii actiniu D (AcD) sau $^{207}_{82}Pb$.

seria thoriului care începe cu $^{232}_{90}Th$ (fig. nr. 75) care prezintă 6 emisiuni succesive de particule α pînă la termenul stabil $^{208}_{82}Pb$.

Un fapt demn de remarcat este că între substanțele radioactive se stabilește într-un timp relativ scurt un echilibru radioactiv în sensul că la un moment dat calitățile relative ale tuturor substanțelor radioactive sînt combinate sau se găsesc într-un raport egal cu acel al timpurilor lor de înjumătățire (independent de T și P).

În mineralele primare de U nealterate, între cantitatea de U și cea de Ra se constată un raport constant egal cu $2{,}773\cdot10^{6}$ stabilit în aproximativ 15 mii de ani.

---

[1] Numele elementului uraniu provine din cuvîntul „urahn" care în limba germană înseamnă strămoș.

În schimb raportul dintre uraniu și produsele finale Pb și He variază treptat în funcție de timpul scurs de la formarea mineralelor radiactive respective.

Aceste constatări stau la baza calculului vîrstei absolute a mineralelor și rocilor și la stabilirea unei cronologii absolute (în ani).

Cunoscîndu-se timpul de înjumătățire a Ra : $T_{Ra} = 1590$ a se poate deduce timpul de înjumătățire a U pe baza raportului dintre cantitățile de U și Ra în condițiile de echilibru. $T_U = 4{,}49 \cdot 10^9$ ani.

Cu ajutorul relației :

$$t = T_U \cdot 3{,}323 \ \log \left(1 + \frac{1{,}158 \ ^{206}_{82}Pb}{^{238}_{92}U} \right)$$

în care se introduce valoarea T_U și a raportului în greutate $\frac{^{206}_{82}Pb}{^{238}_{92}U}$ din mineralul cercetat se poate obține vîrsta absolută a mineralului.

S-ar putea folosi și raportul heliului însă cifrele obținute nu sînt sigure întrucît o parte din He poate difuza în mediul înconjurător în decursul timpului.

O metodă mai simplă și rapidă constă în separarea mineralului radioactiv (zircon sau monazit) și determinarea radioactivității (α pe mg h) și a conținutului de Pb în p.p.m. relația folosită :

$$t = \frac{c \cdot Pb}{\alpha} \qquad \text{unde :}$$

c = constanta de dezintegrare (2600 a pentru zircon cu uraniu și 1990 a pentru zircon cu thoriu).

Pornind de la aceste date și prin studiul izotopilor de Pb în galene de diferite vîrste s-a extimat și vîrsta planetei noastre la $4 \cdot 5 \cdot 10^9$ ani.

A. Holmes a elaborat scara timpului geologic din arhaic și pînă azi. (tabelul nr. 25).

Tabel nr. 25

Ere		Perioade		Vîrsta limitelor inferioare (milioane ani)
Terțiare	70	Neogen		25
		Paleogen	70 ± 2	35
	65	Cretacic	135 ± 5	137
Mezozoic	15	Jurasic	180 ± 5	195
	45	Triasic	225 ± 5	235
	45	Permian	270 ± 5	285
Paleozoic	80	Carbonifer	350 ± 5	350
	50	Devonian	400 ± 10	405
	40	Silurian	440 ± 10	440
	60	Ordovician	500 ± 15	500
	100	Cambrian	600 ± 20	570
Proterozoic				2250
Arhaic				3700

II. CHIMISMUL MINERALELOR

1. NOŢIUNI GENERALE PRIVIND MATERIA CRISTALIZATĂ

Starea normală a materiei solide minerale este starea cristalină, dar în natură se cunoaşte şi starea solidă amorfă. În primul caz, materia apare într-o stare de ordonare aproape perfectă, particulele componente sînt dispuse în reţele geometrice regulate, în cel de al doilea caz particulele componente se află într-o stare de dezordine deseori completă. Dimensiunile moleculelor acestei materii amorfe sînt mari, şi seamănă în structură cu lichidele, doar că particulele nu dispun de aceeaşi libertate de mişcare. Macromoleculele sînt unite prin legături slabe, de unde comportarea acestor substanţe ca nişte lichide cu vîscozitate foarte mare.

Într-un mineral constituit din substanţă cristalină întîlnim planuri cu noduri ocupate de particule specifice substanţei (atomi-molecule-ioni) care se organizează în reţele spaţiale. Porţiunea din reţea care ne dă o imagine despre structura întregului cristal se numeşte „celulă elementară", care este definită cînd cunoaştem numărul şi poziţia pariculelor care o compun, lungimile celor trei muchii a_0, b_0 şi c_0 ale ei, precum şi unghiurile dintre aceste muchii.

Forţele care ţin particulele componente împreună sînt legăturile chimice şi intermoleculare. Unele dintre acestea sînt neorientate în spaţiu (ionice, metalice, legături intermoleculare, de tip Van der Waals) altele sînt orientate (covalente şi legături de hidrogen).

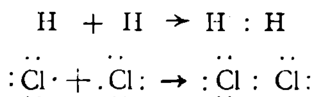
Într-o reţea pot exista mai multe feluri de legături.

Tipurile de legături specifice din reţele sînt de cinci feluri : legături ionice sau electrovalenţe, legături covalente sau covalenţe, legături metalice, legături Van der Waals şi legături de hidrogen.

Legăturile ionice sînt atracţii electrostatice între elemente ale căror sarcini au semn contrar.



Covalenţa arată legătura între atomi dispuşi în poziţii fixe unii faţă de alţii determinînd o moleculă. Orbitalii atomici se întrepătrund dînd naştere unor orbitali moleculari, comuni ambilor atomi, constituind astfel o legătură covalentă.



Legăurile metalice apar între atomii moleculelor în stare solidă sau lichidă şi se caracterizează prin aglomerări de electroni în care unii electroni se mişcă cu uşurinţă de la un atom la altul. Aceşti atomi nu se pot lega nici prin covalenţe nici prin electrovalenţe, Orbitalii stratului de valenţă se întrepătrund, electronii de valenţă nu mai aparţin unui singur atom, devin comuni întregului edificiu cristalin. Energia necesară pentru a îndepărta un electron de pe suprafaţa unui metal, lucrul de extracţie al electronului este mult mai mic decît energia de ionizare.

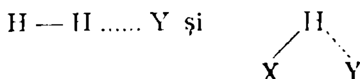
Legăturile Van der Waals sînt legături slabe şi se manifestă ca forţe de atracţie între moleculele nepolare (numite forţe de dispersie) ele sînt forţe nedirijate, iar moleculele se resping chiar la distanţe mici între ele ; legăturile între ioni — dipoli şi dipoli-dipoli, sînt forţe care se dezvoltă între ioni şi molecule polare (dipoli permanenţi) în timp ce între doi dipoli permanenţi legăturile care se dezvoltă se comportă ca forţe de natură electrostatică dar mult mai slabe decît legăturile ionice.

Legătura de hidrogen reprezintă interacţiunea între moleculele anumitor lichide. Legăturile dintre molecule sînt slabe şi apar de forma $(H_2O)_n$ $(HF)_n$ etc. ; aceste asociaţii de molecule slab legate sînt solvenţi buni. În aceste tipuri de legături întîlnim hidrogen legat covalent de unul din elementele cele mai electronegative, F, O, N, etc. Tăria de legătură descreşte în ordinea electronegativităţii $F < O < N < Cl$. Legătura atomului de hidrogen poate fi reprezentată sub forma :



în care linia marcată prin puncte, reprezintă legătura de tip special, iar cealaltă legătură cu elementul electronegativ marcată prin linie continuă este legătură de tip covalent.

Legătura de hidrogen este de regulă liniară (a), dar în cazul unor anumite tipuri de molecule poate lua şi formă angulară (b).



Cele mai frecvente astfel de legături sînt



Tipul de legătură care apare într-o reţea depinde de valoarea energiei de ionizare, de afinitatea pentru electroni, de dimensiunea atomului elementului, de numărul de sarcini pozitive sau negative (valenţa), de polarizabilitatea elementului etc.

Legătura care se stabileşte între atomii A şi B în funcţie de energiile lor de ionizare este reprezentată în tabelul nr. 26 (după Neniţescu, 1979).

Energia de ionizare este egală cu energia ce se consumă pentru a îndepărta un electron (sau mai mulţi electroni) dintr-un atom în stare gazoasă pentru a trece într-un ion pozitiv.

Afinitatea pentru electroni este egală cu energia ce se libereazā cind un atom acceptă un electron conducînd la un ion negativ.

Dimensiunile atomilor determină natura legăturilor chimice. În general atomii cu dimensiuni mici prezintă tendinţa de a forma covalenţe

Energia de ionizare		Interacţiunea electronilor de valenţă	Legătura
A	B		
mică[a]	mare	transfer de electroni	ionică
mare	mare	participare	covalenţă
mică[b]	mică	electroni mobili în orbitali în întregul cristal (benzi de valenţă)	metalică

[a] şi afinitate pentru electroni mare
[b] atomi săraci în electroni de valenţă

spre deosebire de atomii cu acelaşi înveliş electronic dar cu dimensiuni mai mari.

În fiecare grupă a sistemului periodic elementele de la începutul grupei au tendinţa de a forma covalenţe ex : litiul formează şi covalenţe în timp ce sodiu numai electrovalenţe.

În fiecare perioadă tendinţa de a forma covalenţe creşte de la stînga spre dreapta.

Raportul dintre razele celor două elemente care se unesc influenţează tipul de legătură. O rază mică a cationului şi o rază mare a anionului formează o covalenţă.

Există unele dependenţe între tipurile de legături din reţea şi punctele de topire şi de fierbere ale substanţelor precum şi conductibilităţile echivalente. Valorile ridicate pentru aceste proprietăţi arată legături ionice în timp ce valori mici indică covalenţe în reţeaua cristalină

Ex. :	LiCl	$BeCl_2$	BCl_3	CCl_4	HCl
p.t.	606°	405°	—107°	—22°	115°
p.f.	1350°	488°	18°	77°	—85°
Ω	166	0,07	0	0	10^{-6}

Datorită legăturilor metalice în reţea, metalele au proprietăţi specifice privind conductibilitatea electrică, termică, transparenţa (opacitatea) luciul, proprietăţile mecanice etc.

Conductibiltatea electrică este mai ridicată la metalele care au volume mai mici, deci reţeaua cristalină este mai compactă şi norul electronic mai dens. Conductibilitatea devine mai mică ori de cîte ori apare o dezordine în reţea provocată în deosebi de prezenţa impurităţilor de alte elemente străine.

Conductibilitatea termică este ridicată datorită uşurinţei mişcării electronilor. Electronii îşi măresc energia cinetică cînd se ciocnesc, energia pe care o transferă, deşi o pierd, după un timp foarte scurt după ce au dobîndit-o. Atomii o păstrează şi numai această energie este măsurată.

Luciul şi opacitatea sînt tot proprietăţi dependente de mişcarea electronilor, puterea mare de a reflecta este o consecinţă a electronilor liberi din metal.

Proprietățile mecanice, maleabilitatea și ductibilitatea sînt proprietăți specifice metalelor și constau în faptul că nu pierd din rezistența lor la solicitările mecanice. Menținerea ca material unic chiar cînd își modifică puternic forma se datorește atomilor care nu pierd contactul unii cu alții la acțiunea forțelor exterioare și nu-și modifică coeziunea.

În rețelele ionice ca urmare a atracției electrostatice nelocalizate, distribuită uniform în toate direcțiile, ionul pozitiv are tendința să se înconjoare de un număr cît mai mare de ioni negativi. Numărul de particule care înconjoară ionul pozitiv reprezintă numărul de coordonare al cationului, față de anionul respectiv. Rețelele ionice sînt deci rețele de coordonare. În aceste cristale forțele electrostatice se distribuie în mod egal între toți ionii de semn contrar învecinați după regula valenței electrostatice a lui Pauling, sarcina negativă a fiecărui anion fiind compensată prin suma legăturilor electrostatice ce îi revin de la cationii ce-l înconjoară. Pentru a afla practic partea care-i revine de la fiecare cation unui anion, se împarte valența cationului la numărul anionilor înconjurători. Suma părților de valență ce revin unui anion de la cationii înconjurători trebuie să fie egală cu valența anionului.

Majoritatea mineralelor întîlnite în natură sînt compuși cristalochimici.

Prin numărul de coordonare se înțelege deci, numărul maxim de particule care pot să înconjoare la un anumit moment o particulă centrală, cele exterioare găsindu-se toate la aceeași distanță minimă. Numărul de coordonare este o noțiune importantă care permite înțelegerea multor particularități ale proprietăților structurilor și compușilor chimici corespunzători.

În orînduirea lor în structuri cristaline particulele materiale au totdeauna tendința de a se înconjura în mod simetric unele pe celelalte. Sînt cunoscute următoarele posibilități de aranjamente deci forme geometrice de coordonare (fig. nr. 76).

Principalele tipuri de coordonare întîlnite la minerale sînt prezentate în tabelul nr. 27. Rețelele la care întîlnim un singur fel de legătură între particulele constitutive le numim homodesmice. Există tipuri de rețele în care observăm existența simultană a mai multor feluri de legături, acestea sînt numite heterodesmice. Este cazul rețelelor ionice cu ioni complecși (săruri oxigenate), al rețelelor stratificate și al rețelelor moleculare.

Factorii care condiționează structura unui cristal conform legii cristalochimiei enunțată de Golschmidt depinde de cantitatea și mărimea relativă și de starea de polarizare a particulelor constitutive (care sînt atomi, ioni sau grupe de atomi, respectivi de ioni).

O clasificare riguroasă bazată numai pe tipul de legătură dintre particule nu este încă elaborată. rețelele cristaline fiind grupate după caracterul legăturii predominante.

În cazul rețelelor ionice punctele nodale sînt ocupate de ioni pozitivi și negativi. Între aceste particule din nodurile rețelei acționează forțe de atracție electrostatice. Așa cum s-a mai arătat, aceste forțe nu sînt orientate în spațiu, ele acționează la fel în toate direcțiile și ele nu

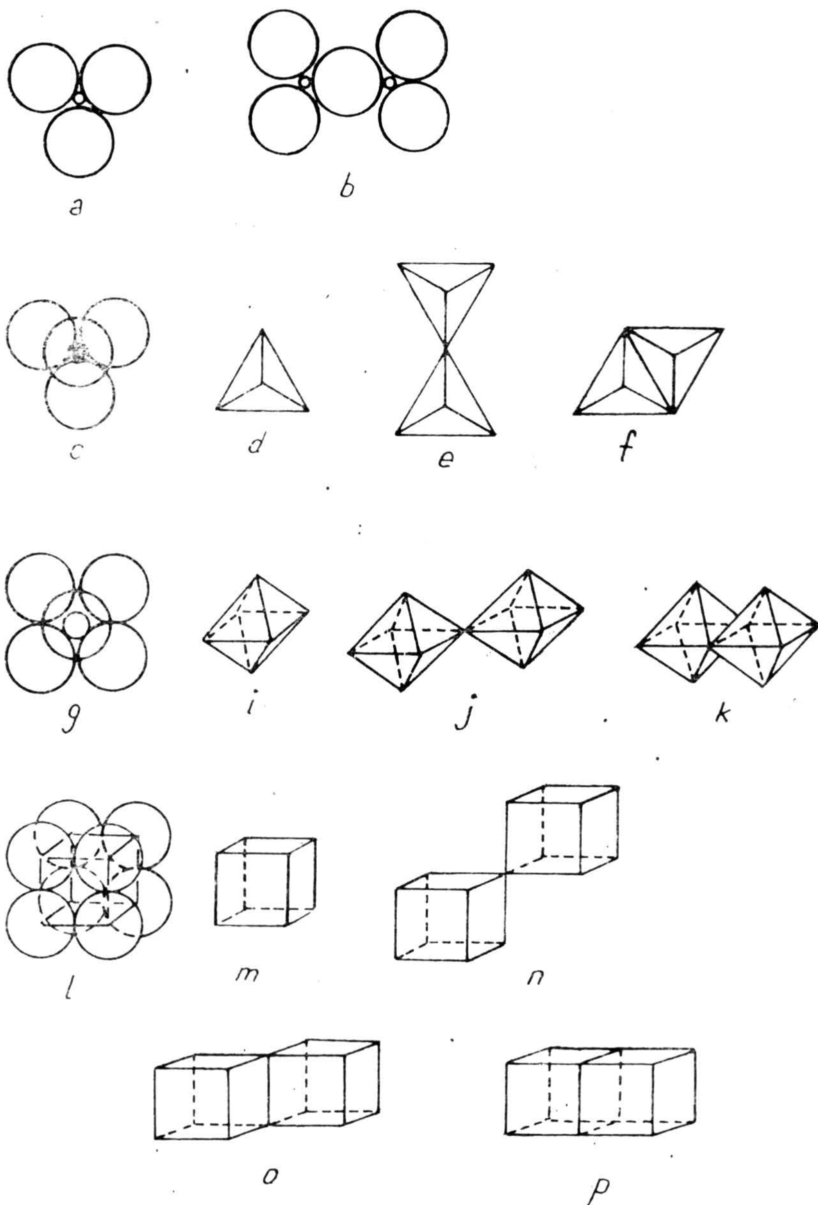


Fig. 76. Principalele poliedre pentru numerele de coordonare.
a, b = trigonal ; c, d, e, f = tetraedric ; g, i, h, j, k = octaedric ; l, m, n, o, p = cubic.

se saturează. Astfel forțele de atracție, acționează între toți anionii și cationii rețelei ; similar și forțele de respingere dintre ionii cu aceeași sarcină se manifestă între toți anionii și respectiv între toți cationii. Ca urmare toți ionii vor tinde să se înconjoare cu un număr cît mai mare

Nr. crt.	Nr. de coordonare Ra/Rx		Modul și poliedrul de coordonare	Exemple
1.	< 0,155	1	rețea moleculară	S—S O—C O—O
			radicali electronegativi	S_2^{2-}; AsS^{2-};
2.	< 0,155	2	rețea moleculară	CO_2 (linear)
			rețea moleculară	H_2O (planar)
3.	0,155—0,225	3	atom în centrul unui triunghi echilateral	C (grafit) ; CO_3^{2-}; NO_3^{1-}; BO_3^{3-}
			piramidă cu baza unui triunghi (atomii în plane diferite)	ClO_3^{1-}; BrO_3^{1-}; IO_3^{1-}; SO_3^{2-}
4.	0,225—0,414	4	rețea planară, atom în centrul unui pătrat	$PtCl_4^{2-}$
	0,225—0,414	4	rețea în plane diferite, atomi în centrul unui tetraedru. Trece la rețea ionică stratificată.	SiO_4^{4-}; C (diamant); $ZnSO_4$; VO_4^{3-}; AsO_4^{3-}; PO_4^{3-}; SO_4^{2-}
5.	0.414—0,732	5	atom în centrul unei bipiramide trigonale	NiS
			atomi în centrul piramidei tetragonale	—
6.	0.414—0,732	6	atomi în centrul unui octaedru	NaCl ; PbS ; $PtCl_6^{2-}$
			atomi în centrul unei prisme trigonale	NiAs ; MoS_2
			atomi în centrul unui romboedru	—
7.	—	7	prismă trigonală combinată cu o piramidă	Sb_2S_3
8.	0,732—1,000	8	atom în centrul unui cub	CsCl ; Fe ; Ba ; Mo ; W.
			poliedru cu fețe triunghiulare și opt colțuri cu fețe centrate	$ZrSiO_4$; $CaWO_4$; $CaSO_4$. Cu ; Au ;
9.	> 1,000	12	prismă hexagonală centrată intern (compactă)	Mg ; Be ; Re ; Ru.
			cub octaedric centrat	Cu ; Au ; Fe.
			poliedru dodecaedru	$K_3Co(NO_3)_6$

posibil de ioni de sarcină contrară. În aceste condiții individualitatea moleculelor dispare și întregul cristal poate fi considerat drept o moleculă uriașă. Așezarea sferelor rigide ale ionilor în spațiu va fi determinată pe de o parte de principiul electronegativității (sarcina totală a anionilor trebuie să fie egală cu sarcina totală a cationilor), iar pe de altă parte de faptul că energia potențială trebuie să fie minimă în sistem. Acestea se realizează cînd toți ionii sînt înconjurați de ioni de sarcină contrară în așa fel încît spațiul dintre ei să fie cît mai mic. Mărimea ionilor este caracterizată cu ajutorul razei ionice, ei se comportă ca sfere rigide în contact direct între ele și cu distanța dintre planele reticulare din rețea (d) egală cu suma dintre raza anionului și raza cationului. La compusul AB avem pentru d, relația $d = r_A + r_B$ relație care exprimă aditivitatea razelor ionice. În cazul cristalelor care conțin în rețea, cationi cu stratul electronic exterior incomplet sau format din 18 electroni apar fenomene de polarizare care deformează ionii și aditivitatea razelor ionice nu mai este respectată. Razele ionice pot fi obținute și prin calcule de mecanică cuantică. În tabelul nr. 28 sînt date razele ionice, în A^0 pentru cîteva elemente din grupele principale ale sistemului periodic.

Energia potențială a cristalului este minimă cînd spațiile interionice sînt cele mai mici. Deci în această situație putem vorbi de o rețea cît se poate mai compactă. Volumul golurilor din rețeaua ionică depinde pe de o parte de raportul dintre razele ionice, iar pe de altă parte de raportul dintre numărul total al cationilor și anionilor, adică de tipul de combinație.

Tabel nr. 28

Dimensiunile razelor ionilor (A°) la principalele elemente

Li^+	0,60	Be^{2+}	0,31	B^{3+}	0,20	O^{2-}	1,40
Na^+	0,95	Mg^{2+}	0,65	Al^{3+}	0,50	S^{2-}	1,84
K^+	1,43	Ca^{2+}	0,99	Sc^{3+}	0,81	Se^{2-}	1,98
Rb^+	1,48	Sr^{2+}	1,13	Y^{3+}	0,92	Te^{2-}	2,21
Cs^+	1,69	Ba^{2+}	1,35	La^{3+}	1,14		
				Ac^{3+}	1,18		
F^{1-}	1,36	Fe^{2+}	0,74				
Cl^{1-}	1,81	Fe^{3+}	0,67	Ti^{4+}	0,68	V^{5+}	0,59
Br^{1-}	1,95	Ni^{2+}	0,69	Zr^{4+}	0,79	Nb^{5+}	0,69
I^{1-}	2,16	Co^{2+}	0,72	Hf^{4+}	0,78	Ta^{5+}	0,68
		Os^{4+}	0,65				
		Ru^{4+}	0,67				
		Ir^{4+}	0,68	Mn^{7+}	0,46		
		Cr^{3+}	0,52	Te^{7+}	0,56		
		Mo^{4+}	0,62	Re^{7+}	0,77		
		W^{6+}	0,62				

2. DEFECTE STRUCTURALE ALE REȚELELOR

2.1. MOBILITATEA PARTICULELOR DIN PUNCTELE NODALE

Într-o rețea ideală orice ion sau atom se află în fundul unei gropi de potențial și pentru a părăsi punctul nodal al rețelei trebuie să treacă prin o barieră de potențial destul de ridicată. Migrarea ionilor într-o astfel de rețea ar fi posibilă numai la temperaturi foarte ridicate. Cu toate acestea s-a observat că particulele din punctele nodale ale cristalelor reale sînt destul de mobile. Cu ajutorul indicatorilor radioactivi s-a putut constata că în interiorul cristalelor are loc o autodifuziune și la temperaturi joase. Fenomenul poate fi observat la coroziunea metalelor. La ruginirea fierului se formează un strat microcristalin de oxid, neporos, ceea ce împiedică contactul direct dintre metal și oxigenul atmosferic. Coroziunea metalului totuși progresează datorită faptului că din interiorul metalului ionii de fier difuzează prin stratul de oxid, astfel încît la suprafață ei reacționează cu oxigenul. Conductibilitatea electrică a cristalelor ionice, cu coeficient pozitiv de temperatură, pledează de asemenea pentru mobilitatea ionilor în rețeaua cristalină. Aceste fenomene au la bază defectele rețelelor cristaline, cu mențiunea că au rol important nu atît defectele macroscopice și microscopice cît cele submicroscopice, deci cele care apar la nivelul atomilor și ionilor. Astfel de defecte reticulare apar la toate cristalele reale și la orice temperatură, deoarece la creșterea cristalelor, formarea rețelei nu are loc niciodată absolut regulat. La creșterea temperaturii totdeauna densitatea acestor defecte crește.

2.2. TIPURI DE DEFECTE STRUCTURALE

Substituția ionică poate fi privită ca un fel de defect — un defect chimic — într-un cristal ideal. În natură, însă, pot fi întîlnite la așa-numitele cristale ideale, un vast sistem de defecte fizice. Deseori se denumesc aceste defecte ca defecte fizice, deoarece sînt rezultate din tendința unui ion de a scăpa de poziția sa din rețea, fapt care deranjează legăturile chimice dintre particule, slăbindu-le sau chiar atenuîndu-le complet. Unele dintre defectele de structură sînt și rezultatul evoluției cristalului în timpul procesului de formare (condițiile specifice mediului de cristalizare) defecte care trebuie studiate și verificate cu cea mai mare atenție, în timp ce altele sînt dependente numai de variațiile valorilor temperaturilor care acționează asupra cristalelor. Absența totală a defectelor fizice se poate realiza doar în condiții termodinamice la zero absolut. Diferitele tipuri de defecte structurale sînt ilustrate în fig. nr. 77, iar caracteristicile lor sînt rezumate în tabelul nr. 29.

Imperfecţiuni în cristale

Timpul de imperfecţiune	Descrierea imperfecţiunii
1. Defecte interstiţiale / de poziţie (defect de punct)	
defect Schottky	Lipsa atomului/ionului din poziţia sa iniţială
defect Frenkel	Deplasarea atomului/ionului spre spaţiile interstiţiale creîndu-se locuri vacante.
2. Defecte de dislocaţie de şir reticular	
defecte de muchie	Deplasare de şiruri de atomi/ioni marginal determinînd muchia planului cristalografic ce se extinde pe structura cristalului.
defecte liniare marginale	Dislocaţie de şiruri reticulare de atomi/ioni producînd o prăbuşire care apare în spirală.
3. Defecte planare	
defecte de grupe de şiruri (defecte planare liniare)	Dislocarea apare la limita dintre două regiuni perfect adiacente cînd apare a modificare într-o parte a planului reticular.
defecte de limită de granulaţie (defecte de hotar)	Prin dislocare se produce o înclinare suplimentară a celor două regiuni adiacente între două cristale (policristal solid).
defecte de suprapunere (defecte de îngrămădire)	Limite adiacente dintre 2 planuri, prezintă secvenţe de suprapuneri alternative.
4. Defecte de ordine şi dezordine în reţea tridimensională	
Ordine	Substituirea dintre elemente asemănătoare se realizează ordonat.
Dezordine	Substituirea dintre elemente se produce în mod neregulat în reţeaua cristalină.

Defectele interstiţiale (fig. 77 a) sînte determinate de introducerea unui atom mic străin în reţea în structura interstiţială a mineralului cauzînd o uşoară deplasare a ionilor din celula elementară în mod regulat ex. : introducerea atomilor de carbon interstiţial în oţeluri. Defectul Frenkel este un defect prin care un ion este deplasat din poziţia sa normală şi fixat într-un alt loc apropiat sub forma unui ion străin interstiţial (fig. 77b) Defectul Schottky constă în trecerea unor particule superficiale pe alte locuri din planele reticulare în aşa fel ca pe planul super-

ficial să apară goluri (absența unui ion din poziția sa structurală). Acest dezechilibru produs asupra rețelei poate fi neutralizat printr-un al doilea defect Schottky cu un alt ion de sarcină contrară care a suferit o transformare prin oxidare, a înlocuit un alt ion dintr-o poziție normală din aceeași rețea (fig. 77 c) sau printr-un alt mecanism de echilibrare al rețelei realizîndu-se defecte de moment. La o rețea cu defecte de tip Schottky, golurile create pot fi pozitive sau negative în funcție de sarcina ionului care a părăsit locul respectiv. În cristalele ionice numărul golurilor pozitive este totdeauna egal cu numărul celor negative.

Aceste defecte sînt cunoscute și sub numele de „defecte de poziție" (tabelul nr. 29).

O a doua grupă de defecte este cunoscută sub numele de „defecte de rînd" (șir). Dacă defectul de poziție rezultă din deplasarea unei particule, în defectul de rînd este implicată deplasarea unui șir parțial de ioni/atomi, cu o oarecare iregularitate în legăturile dintre particule.

Dacă defectul este realizat prin introducerea unui șir numai parțial în rețeaua cristalului, el terminîndu-se marginal, obținem ceea ce numim „defecte de muchie" (fig. 77 d). Ionii/atomii deplasați marginal prezintă slăbiri ale legăturilor interne, de aici o lărgire, o întindere a rețelei (fig. 77 e).

Un alt tip de defect de rînd constă în deplasarea unei zone cu șiruri reticulare (plan) prin prăbușire (fig. 77 g). Aici o suprafață a ionilor nu se închide de la sine ci se continuă ca o spirală. Toți ionii dintr-o astfel de spirală se află într-un mediu cristalin normal cu excepția ionilor din axa spiralei care apar într-un „defect liniar marginal".

Al treilea grup de defecte de structură apare în legătură cu deplasarea unui strat întreg de ioni/atomi într-un mediu cristalizat neregulat și este cunoscut sub numele de „defecte de plan". În aceste situații un întreg strat de ioni/atomi prezintă o poziție neregulată în ansamblul reticular al cristalului. Șirurile de rînduri din rețea (fig. 77 f) sînt deplasate, deranjate liniar spre zone marginale și la intervale regulate, determinînd „defecte de plan liniare". Conturul planului suferă modificări, pozițiile particulelor structurale într-o parte a planului sînt înclinate față de partea opusă a planului care rămîne neschimbată. La înclinări suplimentare ale celor două părți apar unele forme de limită de granulație (fig. 77 f), în care toți ionii de interferență apar în rețea într-o stare neregulată „defect de hotar". Un alt defect de plan îl constituie „defectul de suprapunere" (de îngrămădire) în care o grămadă de secvențe de tip HCP este întreruptă de un strat, în poziția CCP, sau o zonă de CCP lipsește la unele strate dintr-o secvență de trei strate (fig 77i).

Un alt grup de defecte este legat de posibilitatea de apariție a unei ordini sau dezordini în rețeaua tridimensională (fig. 77 h). Ionii/atomii asemănători ca volum și sarcini electrice, pot fi distribuiți în șiruri, planuri sau în poliedrul cristalin, fără a produce mari variații absorbției de energie. Se realizează o dezordine care este specifică unor specii minerale cu chimism asemănător și formate la temperaturi apropiate. La variații foarte mici de temperatură rețeaua tinde să îmbrace o formă ordo-

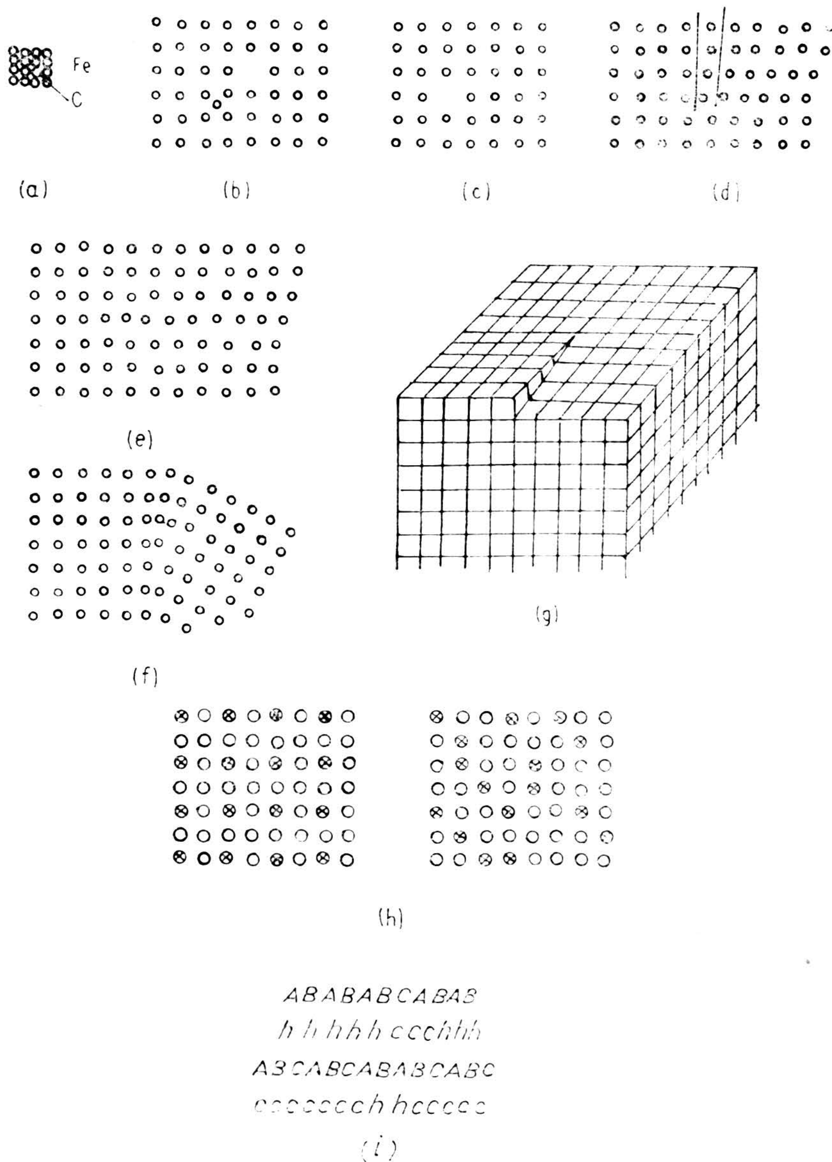


Fig. 77. Diferite tipuri de defecte fizice sau de dislocare : a) defect interstițial ; b) defect tip Frenkel — ion deplasat din poziția sa normală și fixat în alt loc apropiat sub forma unui ion străin interstițial ; c) defect tip Schottky — absența unui ion dn poziția sa structurală ; d) defect tip muchie — introducerea unui șir numai parțial; e) defect liniar marginal — deplasarea de șiruri ; f) modificări ale planului, o parte a planului este înclinată față de partea opusă care rămîne neschimbată ; g) deplasare de plan, prin prăbușire ; h) defecte tip ordine și dezordine în rețeaua tridimensională ; i) defecte de suprapunere sau de îngrămădire.

nată. Aceste fenomene de ordine și dezordine sînt specifice înlocuirilor Al^{3+} și Si^{4+} în rețeaua mineralelor feldspatice.

În natură majoritatea cristalelor tind să devieze de la structura ideală, prezentînd tendința de a forma defecte de un tip sau altul. Cantitatea și felul defectelor reprezintă o particularitate specifică naturii chimice a speciei minerale fapt care permite ca aceste aspecte să fie folosite în determinarea mineralelor.

Densitatea defectelor reticulare se poate prevedea teoretic pe baza unor calcule statistice. Aceste calcule au arătat că densitatea defectelor este o funcție exponențială de temperatură și la orice temperatură corespunde o densitate de echilibru atît a defectelor de tip Frenkel cît și a celor de tip Schottky. Notînd cu n numărul defectelor reticulare în 1 cm^3 cu N numărul punctelor nodale și cu N′ numărul interstițiilor tot în 1 cm^3 pentru defcte de tip Schottky.

se obține :

$$n_S = N\exp\left\{-\frac{E_a}{kT}\right\}$$

iar pentru defecte tip Frenkel :

$$n_F = \sqrt{NN'}\exp\left\{-\frac{E_a}{2kT}\right\}$$

în care Ea este energia de activare a formării defectului, adică înălțimea barierei de potențial prin care trebuie să treacă particula pentru ca să ia naștere un astfel de defect, T este temperatura absolută și k— constanta lui Boltzmann. În expresia n_F, apare un factor 1/2 deoarece la trecerea unui ion în interstițiile rețelei iau naștere concomitent două defecte reticulare, un gol și un ion interstițial, în timp ce la defectele n_S apare numai un gol.

Formarea defectelor de tip Schottky este însoțită permanent de creșterea volumului — adică de scăderea densității cristalului — în timp ce formarea defectelor de tip Frenkel nu influențează densitatea cristalului.

3. PRINCIPALELE TIPURI DE STRUCTURI RETICULARE LA MINERALE

Clasificarea și prezentarea structurilor cristaline examinate în cadrul cursului de cristalografie sînt aici prezentate în mod succint. Tipurile mai importante de structuri cristaline întîlnite la minerale, ordonate pe cît posibil după principiul clasificării cristalochimice și pe bază de analogii geometrice, iar la cristalele ionice ținîndu-se seama și de formula chimică **(simplă/complexă)** sînt prezentate în felul următor :

Rețelele metalice caracterizate prin structuri compacte cu umplerea cea mai ridicată a spațiului și cu o simetrie ridicată.

Tipurile de structuri compacte sînt : structura cubică compactă (tipul cuprului) cu număr de coordonare 12 al cărui paralelipiped elementar este un cub cu fețe centrate. Exemple : Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Pb, etc. ; structura

hexagonală compactă (tipul magneziului) cu număr de coordonare 12, și cu paralelipipedul elemetar, prisma hexagonală cu bazele centrate și cu interiorul centrat la trei celule trigonale alternative. Exemple : Bi, Mg, Ti, Tl, Zr, Hf, Ru, Os, etc. O structură ceva mai puțin compactă este cea cubică centrată intern (tipul wolframului) cu număr de coordonare 8. Exemple : W, Mo, Na, K, Li, Cs, Ba, V, etc., precum și cea hexagonal simplă cu număr de coordonare tot 8.

Afară de aceste structuri compacte se mai întîlnesc la unele elemente metalice și semimetalice unele tipuri de rețele mai complicate și care sînt puțin deformate față de tipurile de rețele fundamentale. Este vorba de formele intermediare (structurile zincului și cadmiului — structură hexagonal compactă cu raportul c : a=1.9 față de 1.63 ; structura mercurului — romboedrică simplă ; structurile manganului, indiului și galiului, mai complicate ; structura tetragonală pseudocubică cu raportul c : a = 1,08 ; structurile germaniului și staniului asemănătoare structurii diamantului ; structurile arseniului, titanului și bismutului cu paralelipipedul elementar romboedru — pseudocubic) și de formele intermetalice — aliajele — care prezintă aspecte de asemenea identice cu a metalelor, dar deseori cu faze mai complicate, reprezentînd combinații de compoziție variabilă, făcînd excepție de la legea proporțiilor definite (cristale mixte, faze intermediare).

Rețelele covalente caracterizate prin legături homeolopare, sînt puține la număr și sînt și foarte simple. Este vorba aici de structurile adamantine (structurile diamantului, blendei, colusitului, wurtzitului etc.) structuri homeopolare-metalice (structurile cupritului, galenei, nichelinei, piritei molibdenitului, stibinei, bismutinei etc.).

Rețelele ionice, sînt cele mai răspîndite în rîndul combinațiilor anorganice, deci a majorității mineralelor caracteristice rocilor. Tipurile de rețele se grupează după tăria legăturilor ionice dintre particulele constitutive, în patru grupe principale : izodesmice, anizodesmice, mezodesmice și combinațiile hidrogenului.

Structurile izodesmice ($Z/n < 1/2$) sînt structuri tipice de coordonare, iar gruparea lor este efectuată și după tipul de formulă stoechiometrică. Structurile cele mai tipice, pentru combinațiile ionice izodesmice sînt : tipul AX : rețeaua CsCl (coordonare 8) și rețeaua NaCl (coordonare 6) ; tipul AX_2 : unde întîlnim rețelele structurale. CaF_2 (8 și 4), TiO_2 (6 și 3) SiO_2 (4 și 2), CO_2 (2 și 1) precum și structura rezultată din înlocuirea anionilor F^{1-}, O^{2-} prin anioni mai mari și mai ușor polarizați cînd tipul reticular se schimbă, îmbrăcînd un aspect stratificat : tipul $CdCl_2$, tipul CdI_2, tipul PbI_2 ; tipul A_2X_3 cu structura specifică Al_2O_3 ; tipul ABX_3 unde se încadrează și următoarele structuri : $FeTiO_3$, $MnTiO_3$, $CaTiO_3$; apoi rețeaua AB_2X_4 cu cele două tipuri, a spinelilor și a crisoberilului ($MgAl_2O_4$, $BeAl_2O_4$).

Structurile anizodesmice ($Z/n > 1/2$) sînt caracterizate prin radicali complecși la care deosebim următoarele tipuri biatomice : CN^{1-}, C_2^{2-}, O_2^{2-}, triatomici liniari, N_3^{1-}, CNO^{1-}, CNS^{1-} ; planari trigonali CO_3^{2-}, NO_3^{1-}, piramidali **trigonali** PO_3^{3-}, SO_3^{2-}, ClO_3^{-}; tetraedrici deformați, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}; planari tetragonali $Ni(CN)_4^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$; octaedrici SiF_6^{2-}, GeF_6^{2-}, $PtCl_6^{2-}$, etc.

Structuri mesodesmice ($Z/n = 1/2$) unde legătura cea mai puternică dintre un cation și un anion, este egală cu suma tuturor celorlalte legături caracteristice ale anionului, adică cu jumătatea unităților de valență a anionului. Se cunosc combinații mezodesmice la borați (grupa BO_3), la silicați (grupa SiO_4) și la germanați (grupa GeO_4). Specific acestor combinații este posibilitatea asocierii grupurilor BO_3, SiO_4, GeO_4 în diferite moduri, dînd naștere la structuri foarte variate. Astfel, în structura tuturor silicaților există la bază gruparea tetraedrică $[SiO_4]^{4-}$ deci fiecare ion de Si^{4+} este înconjurat de patru ioni de O^{2-} situați în colțurile unui tetraedru. Caracteristic silicaților este posibilitatea asocierilor grupărilor fundamentale în diferite moduri conducînd la structuri foarte variate. În structura cristalină a silicaților pot apărea grupări izolate de SiO_4, legate între ele prin alți cationi sau mai multe astfel de grupări legate prin oxigeni comuni în complexe finite (inelare) sau în complexe infinite (lanțuri, plane, construcții tridimensionale). Forma de asociere depinde de raportul dintre numărul atomilor de oxigen și numărul atomilor de siliciu din formula silicatului respectiv.

Goldschmidt în funcție de modul în care sînt legați tetraedri stabilește următoarea variație pentru raportul oxigen și siliciu. (tabelul nr. 30).

Tabel nr. 30

Raport O : Si	Forma anionului din silicați	Sarcina anionului	Exemple minerale
4 : 1	$[SiO_4]$ tetraedru independent	$^-4$	forsterit $Mg_2[SiO_4]$
7 : 2	$[Si_2O_7]$ tetraedru dublu	$^-6$	thortveitit $Sc_2[Si_2O_7]$
3 : 1	$[Si_3O_9]$ inelar	$^-6$	benitoit $BaTi[Si_3O_9]$
3 : 1	$[Si_6O_{18}]$ inelar	$^-12$	beril $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$
3 : 1	$[SiO_3]$ — lanț	^-2n	diopsid $CaMg[SiO_3]_2$
11 : 4	$[Si_4O_{11}]$ — bandă	^-6n	tremolit $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$
5 : 2	$[Si_2O_5]$ — plan	^-2n	talc $Mg_2[Si_2O_5]_2$ $Mg(OH)_2$
2 : 1	$[SiO_2]$ — rețea spațială	0	cuarț SiO_2

Din tabel reiese că pe măsură ce scade raportul O:Si intervine o complicare treptată a legăturii dintre ionii de oxigen și siliciu, de la structuri cu insule izolate (ortosilicați) se trece la grupe de insule și de inele, apoi la șiruri și benzi, la plane și în sfîrșit la volume. Complicarea se produce după schema punct— linie— plan— volum.

În funcție de chimism și de structură silicații se împart astfel :

A. Silicați cu grupări tetraedrice izolate de SiO_4

a) subclasa nezosilicaților
b) subclasa sorosilicaților
c) subclasa nezo-sorosilicaților
d) subclasa ciclosilicaților

B. Silicați cu tetraedri de SiO_4 legați în formă de lanțuri (inosilicați)

a) subclasa lanțuri simple—piroxeni
b) subclasa cu lanțuri duble— amfiboli

C. Silicaţi constituiţi din tetraedri reuniţi prin 3 ioni comuni de oxigen, formînd reţele plane infinite cu ochiuri hexagonale (filosilicaţi)

D. Silicaţi formaţi prin punerea în comun a celor 4 colţuri cu oxigen activ determinînd reţelele tridimensionale de tetraedri SiO_4 (tectosilicaţii).

1. *Silicaţii cu grupări tetraedrice izolate de SiO_4* apar sub mai multe forme :

a) Radicalul caracteristic pentru nezosilicaţi este $(SiO_4)^{4-}$ legat în reţea cu ajutorul cationilor altor elemente. Cationii mai importanţi prezenţi în aceste minerale sînt Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}, (Mn^{2+}), Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, (Nb^{5+}). Formula generală $X_2\ [SiO_4]$

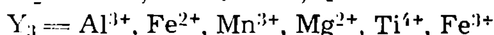
b) Radicalul caracteristic pentru sorosilicaţi este $[Si_2O_7]^{6-}$. Elementele cationice specifice sînt în număr mai restrîns dintre acestea amintim : Na^+, K^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}.

c) Formulele chimico-structurale sînt mult mai complexe la aceste minerale unde sînt identificaţi atît radicali aparţinînd nezosilicaţilor $[SiO_4]^{4-}$, cît şi sorosilicaţilor $[Si_2O_7]^{6-}$. Elementele cationice caracteristice sînt similare subclaselor amintite anterior. Aspectul general al formulelor acestei subclase îl avem în expresia formulei generale a mineralelor din grupa epidotului. $W_2(X,Y)_3Z_3O_{12}(OH)$ sau prin formula specifică



$$X_2Y_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$$

unde $X_2 = Ca^{2+},\ Ce^{3+}.\ La^{3+}$, iar



$Y_3 = Al^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}$

subclasă cunoscută sub numele nezo-sorosilicaţi.

d) Radicalii caracteristici pentru aceşti silicaţi sînt determinaţi din anioni inelari constituiţi din trei tetraedri $[Si_3O_9]^{6-}$, radicali anionici formaţi din patru tetraedri, $[Si_4O_{12}]^{8-}$, şi în sfîrşit radicali anionici formaţi din 6 tetraedri cu formula de tipul $[Si_6O_{18}]^{12-}$. Această subclasă fiind numită a ciclosilicaţilor.

Silicaţii cu tetraedri de SiO_4 legaţi în formă de lanţuri (inosilicaţi), se prezintă sub două tipuri principale

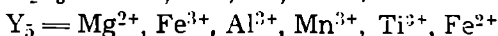
a) Subclasa inosilicaţilor prezentată prin lanţuri simple (piroxenii). Radicalul anionic poate fi exprimat prin formula $[SiO_3]_\infty^{-2}$ care este neutralizată prin cationi de tipul Mg^{2+}, Na^+. Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} etc. Formula generală pentru aceste minerale este de tipul $X_2[Si_2O_6]$.

b) subclasa insolicaţilor prezentată prin benzi în structura ei cristalină şi care are caracteristic radicalul anionic $[Si_4O_{11}]_\infty^{6-}$. Formula generală chimico-structurală este mult mai complicată în raport cu subclasa piroxenilor. În formula acestor minerale intră şi gruparea $(OH)^{1-}$, ca constituent esenţial deseori fiind înlocuit prin F^{1-}, sau Cl^{1-}. Formula idealizată pentru aceste minerale se prezintă :



$$X_{2-3}Y_5[Si,Al)_4O_{11}]_2(OH)_2$$

unde $X_{2-3} = Ca^{2+}, Na^+, K^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}$



$Y_5 = Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{3+}, Fe^{2+}$

Se remarcă în această rețea pentru prima oară posibilitatea ca Al^{3+} să apară și în coordonare tetraedrică, respectiv în radicalul anionic al mineralului, modificînd sarcina electrică specifică radicalului caracteristic subclasei.

Silicații constituiți din tetraedri reuniți prin trei ioni comuni de oxigen, formînd rețele plane infinite cu ochiuri hexagonale (filosilicați) îmbracă aspectul unei structuri stratificată, la care ca și la amfiboli este obligatorie prezența și a radicalului $(OH)^{1-}$, deseori substituit prin $Cl^{1-}F^{1-}$. Dintre cationi cei mai frecvenți sînt Mg^{2+}, Al^{3+}, iar ca înlocuitori ai lor, $Fe^{3+}Mn^{3+}$, Li^{1+}, respectiv Mn^{2+}. De asemenea ca și la inosilicați asistăm la înlocuirea tetraedrilor SiO_4 cînd în chimismul mineralelor apar și cationi au dimensiuni mai mari ca K^+, Na^+ și Ca^{2+} precum și molecule de apă.

Formula idealizată pentru aceste minerale :



$$W(X,Y)_{2-3}[Z_4O_{10}](O,OH,F)_2$$

unde $W = Ca^{2+}, K^+, Na^+, Li^+$
$X = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$, ($Al^{3+}$ — parțial)
$Y = Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{3+}$
$Z = Si^{4+}, Al^{3+}$ (substituind siliciul)

Silicații formați din rețele tridimensionale de tetraedriu de SiO_4 (tectosilicați). Remarcăm că mineralele din această clasă sînt caracterizate prin radicali anionici formați din tetraedri de SiO_4 și tetraedri AlO_4 sînt minerale exclusiv de tipul alumosilicaților. Structurile lor se apropie de a mineralelor din grupa cuarțului — cuarț, tridimit, cristobalit.

Majoritatea cationilor, care ocupă golurile din rețea au raze ionice mari și prezintă număr de coordonare mai mare de 6. Amintim ca elemente cationice frecvente Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, mai rar Cs^+, Rb^+ etc.

În cazul mineralelor din grupa feldspatoizilor în spațiile libere în golurile din rețeaua tridimensională, apar alături de elementele cationice mari — amintite — și anioni suplimentari ca : CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-} etc.

Formula chimico-structurală caracteristică acestor minerale se prezintă sub forma $[Si_{n-x}Al_xO_{2n}]_\infty^{x-}$ cu cationi reținuți în golurile specifice rețelei. În această structură cristalizează feldspații, feldspatoizii și zeoliții. Cationii care compensează valențele negative create aparțin metalelor alcaline Na^+, K^+ alcalino teroase Ca^{2+}, Ba^{2+}, în general cationi cu dimensiuni mari.

4. CONSTITUȚIA CHIMICĂ A MINERALELOR

4.1. COMPUȘI CHIMICI DEFINIȚI

Fiecare mineral are o compoziție chimică constantă, adică este compus permanent din aceleași elemente, în aceleași proporții.

Se încadrează aici compușii care se supun riguros legii conservării materiei, exprimată prin formule chimice, legii proporțiilor multiple și

legii proporţiilor definite, care arată raporturile componenţilor respectivi cu raporturile lor din compuşii de alte tipuri. Aceste legi chimice sînt în perfectă concordanţă cu legea periodicităţii elementelor, sistemului periodic (al lui D. I. Mendeleev), cu legile cristalochimice şi cu legea simetriei mediilor cristaline. Aceşti compuşi se deosebesc printr-o serie de proprietăţi fizice speciale. Ele apar vizibile în diagramele fizico-chimice privind variaţiile în raport de doi parametrii la fusibilitate, solubilitate, conductibilitate electrică, duritate, greutate specifică, indicii de refracţe etc. Cea mai mare parte din minerale sînt comuşi definiţi simpli.

Ca exemple de compuşi chimici definiţi simpli se pot cita diferiţi oxizi (Cu_2O, MgO, F_2O_3, SiO_2 etc.), săruri oxigenate ($CaCO_3$, $CaSO_4$, $AlBO_3$ etc.), sulfuri (NiS, FeS_2, Sb_2S_3, ZnS, PbS etc.), compuşii halogenaţi ($NaCl$, $AgBr$, CaF_2 etc.).

Afară de compuşii definiţi simpli se cunosc în natură şi compuşi chimici definiţi dubli în special sărurile duble.

Sărurile duble sînt compuşi definiţi care sînt formaţi din două săruri simple, combinate în diferite proporţii (în proporţii multiple). În majoritatea cazurilor aceste săruri sînt duble prin cationi mai rar prin anioni sau şi mai rar prin cationi şi anioni simultan. Prin studiile structurale efectuate asupra sărurilor duble a rezultat că totdeauna cationii dubli care intră în componenţa lor, nu se pot înlocui (substitui) reciproc, izomorf în reţele cristaline analoage a sărurilor datorită diferenţelor mari între razele lor ionice, dispoziţia lor arătînd aranjament alternativ pentru cationii dublii. De aceea la urmărirea proprietăţilor acestor combinaţii duble în raport cu combinaţiile simple se constată că apar unele deosebiri în cea ce priveşte structura cristalină şi desigur în raport cu mărimea acestor diferenţe, deosebiri legate de unele proprietăţi fizice sau chiar chimice.

Ca exemple de compuşi definiţi dubli putem menţiona sărurile oxigenate : $CaMg(CO_3)_2$, $K_3Na_2(SO_4)_2$ pentru care dimensiunile razelor lor ionice sînt $Ca^{2+} = 0,99$ A°, $Mg^{2+} = 0,66$ A°, $K^+ = 1,43$ A°, $Na^+ = 0,97$ A°.

Compoziţia de bază a compuşilor definiţi poate fi exprimată atît sub formă de formule empirice cît şi sub formă de formule de constituţie sau chimico-structurală.

Prin formulele empirice se exprimă compoziţia mineralelor sub forma elementelor ce intră în combinaţie ex. : $BaSO_4$, Na_3AlF_6, CaF_2 etc.

Datele cristalochimice, bazate pe studiul röntgenostructural al mineralelor ,aduc unele corecţii în redarea formulelor compuşilor cu o constituţie chimică mai complexă. Cum majoritatea mineralelor sînt substanţe anorganice caracterizate de regulă prin preponderenţa legăturilor ionice între particulele constitutive, este bine ca în formulele chimice să se reflectă proporţiile şi poziţiile acestor particule (ioni radicali) din structură obţinîndu-se astfel formulele chimico-structurale. În acest caz anionii simplii sau complecşi (radicali) se individualizează prin paranteze mari, iar cationi după caz, prin paranteze mici. Urmărind comportarea acelor compuşi cristalini faţă de diferiţi solvenţi, constatăm că ei se comportă diferit. Unii sînt solubili în acizi sau în apă, sau numai în acizi nu şi în

apă, alții sînt insolubili atît în acizi cît și în apă etc. Chiar în același solvent substanțele cristaline solubile, prezintă grade diferite de solubilitate. În tabelul nr. 31 este prezentă comportarea cîtorva minerale la acțiunea HCl.

Tabel nr. 31

Solubilitatea mineralelor în acid clorhidric

Luciu metalic		
Solubile în HCl	Solubile în HCl cu degajare de clor	Solubile în HCl cu degajare de H_2S
Goethit (limonit) solubil în HCl cu dificultate Hematit Ilmenit Magnetit	Piroluzit Psilomelan Manganit Hausmanit Braunit	Stibină Galenă Pirotină Blendă
Luciu nemetalic		
Solubile în HCl	Solubile în HCl cu formare de gel silicios	Descompuse în HCl cu depunere de reziduu silicios
Criolit Zincit Brucit Colemanit Gips Jarosit Apatit Turcoază Carnotit Tyuyamunit Crocoit	Anortit Nefelin Sodalit Cancrinit Olivină Willemit Hemimorfit Datolit Analcit Natrolit Laumontit	Leucit Rodonit Wollastonit Pectolit Scapolit Cordierit Biotit Serpentină Crisocol Stilbit Chabazit Heulandit Garnierit
Solubile în HCl cu degajare de CO_2		
Toți carbonații		

4.2. COMPUȘI CHIMICI CU CONSTITUȚIE CHIMICĂ VARIABILĂ

Pe lîngă compuși chimici definiți există numeroși compuși, a căror compoziție variază în limite mai mici sau mai mari și la care variațiile de la formula empirică nu pot fi puse pe seama adausurilor mecanice de substanțe străine sau pe seama erorilor de analiză.

Compoziția variabilă a compușilor se explică din punct de vedere cristalochimic în special prin capacitatea unor substanțe cristaline de a

forma amestecuri în limite diferite (izomorfism) legată de proprietatea elementelor de a se înlocui reciproc atunci cînd particulele respective prezintă dimensiuni similare, au sarcini cu acelaşi semn, pentru ionii care se substituie şi un grad de polarizare care nu depăşeşete anumite limite. Substanţele care conduc la amestecuri prezintă formule chimice analoage. Acelaşi fenomen se observă şi la substanţele chimice care au în structura lor cristalină particule complexe ca de exemplu $(MoO_4)^{2-}$, $(WO_4)^{2-}$ etc.

Combinaţiile cu compoziţie variabilă sînt destul de frecvente printre minerale. Aici trebuie menţionate acele săruri cu compoziţii chimice complexe care deşi prezintă reţele cristaline construite asemănător, nu manifestă un izomorfism complet, această situaţie fiind impusă de diferenţele importante dintre cationi din punctul de vedere al dimensiunilor razelor lor ionice, sau din cauza deosebirilor privind capacitatea lor de polarizare etc. Pentru aceşti compuşi este caracteristică variaţia parţială a compoziţiei care se exprimă printr-o neconcordanţă între formulele chimice empirice şi raporturile strict stoechiometrice ale componenţilor.

În foarte mulţi compuşi simpli şi dubli se constată existenţa unor amestecuri izomorfe între diferiţi componenţi în cantităţi neînsemnate; de exemplu la blendă (ZnS), în care conţinutul în fier sub formă de amestec izomorf atinge cîteva procente.

Compuşii chimici de compoziţie variabilă nu se deosebesc prin proprietăţile lor de soluţiile solide.

4.3. COMPUŞI CHIMICI HIDRATAŢI

În afară de compuşii chimici descrişi anterior, în natură se mai întîlnesc combinaţii chimice care conţin în constituţia lor şi molecule de apă neutre din punct de vedere electric cu comportament independent faţă de grupările $(OH)^{1-}$, anioni prezenţi în numeroase structuri cristaline.

Între molecula H_2O şi ionul cu sarcină electrică negativă $(OH)^{1-}$ prezenţi în structurile cristaline ale mineralelor, există o diferenţă clară, care se manifestă asupra proprietăţilor fizice şi chimice ale mineralelor. Ionul $(OH)^{1-}$ este capabil să înlocuiască în compuşii chimici anionii suplimentari ca F^{1-}, Cl^{1-} etc. şi este strîns legat în reţelele cristaline participînd la formarea edificiului cristalin. Molecula de H_2O nu înlocuieşte anioni în reţelele cristaline şi este slab reţinută în reţea, în afara nodurilor reţelei, putînd fi deci uşor îndepărtată de regulă prin o uşoară încălzire a mineralului.

În formula chimico-structurală a mineralului se impune indicarea prezenţei poziţiei grupului $(OH)^{1-}$, independent, concomitent cu precizarea existenţei sau nu a moleculelor de apă în mineral. În felul acesta se arată clar diferenţa dintre compuşii bazici cu $(OH)^{1-}$ şi compuşii hidrataţi.

După modul în care sînt reţinute moleculele de apă faţă de structurile cristaline deosebim: apa de cristalizare sau apa de constituţie prezentă în cristal dar în afara nodurilor reţelei care participă la formula chimico-structurală a mineralelor şi apa liberă care nu intră în structura substanţei cristaline.

— *Apa de cristalizare* (de constituţie) participă la reţea sub forma de molecule de H_2O care ocupă poziţii strict determinate în reţea. Numărul de molecule de apă se găseşte în raport simplu faţă de ceilalţi componenţi ai compusului. Exemple :

— soda Na_2CO_3 10 H_2O
— gips $CaSO_4$ 2 H_2O
— annabergit $Ni_3(AsO_4)_2$ 8 H_2O
— wavellit $(Al_2(PO_4)(OH)_3$ 5H_2O

Aceste combinaţii sînt aşa numiţii cristalohidraţi, care trebuie consideraţi compuşi complecşi în care moleculele de apă sînt dispuse ca particule constitutive într-o anumită ordine în jurul anumitor ioni, determinînd astfel un fel de ioni complecşi. Spre exemplu la compusul cristalin $Ni(SO_4)$ 6H_2O, prin studiul röntgeometric se constată că cele 6 molecule H_2O dipolare înconjoară nemijlocit cationul de Ni^{2+}, orientîndu-se într-un anumit mod faţă de cationul central Ni^{2+}. Dat fiind că molecula de H_2O este electric neutră, cationul hidratat în formula chimică se exprimă sub forma $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ fapt ce arată că Ni^{2+} îşi păstrează sarcina specifică lui. De aceea se recomandă ca formula compusului să se scrie $[Ni(H_2O_6)]$ $[SO_4]$.

Aceşti compuşi hidrataţi (cristalohidraţi) se deshidratează uşor prin încălzire, dezhidratarea producîndu-se prin salturi, substanţele cristaline pierzînd total sau parţial moleculele de apă. La o pierdere raţională de molecule de apă edificiul cristalin nu suferă modificări esenţiale. Astfel spre exemplu mineralul cunoscut sub numele de calcantit care prezintă cinci molecule de apă în structura sa cristalină, prin încălzire lentă se dezhidratează iniţial obţinîndu-se trecerea de la $Cu(SO_4)$ 5H_2O la compusul la $Cu(SO_4)$ 3H_2O, apoi la compusul $Cu(SO_4)$ H_2O ca la sfîrşit să se obţină sarea de tipul $Cu(SO_4)$. Pe măsură ce se elimină din moleculele de H_2O se remarcă variaţii în unele proprietăţi fizice, în deosebi în valorile indicilor de refracţie, greutate specifică etc. dar nu modificări în structura de bază. Procesul de pierdere al moleculelor de apă se realizează însă la temperaturi diferite : unele minerale pierd apa de cristalizare chiar la temperatura normală a camerei, altele la temperaturi ridicate de regulă cu mult peste 100°C.

— *Apa liberă* se caracterizează prin faptul că nu participă direct la constituirea reţelei cristaline a mineralului. Şi ea se elimină prin proces de încălzire în mod treptat. După poziţiile existente în mineral deosebim apă zeolitică, apă coloidală şi apă higroscopică.

Apa zeolitică îşi trage denumirea de la mineralele cunoscute sub numele de zeoliţi, unde comportarea acestor molecule de apă este mai evidentă şi are caractere specifice. În mineralele cu apă zeolitică moleculele de apă, nu au o poziţie bine definită în reţeaua cristalină a mineralului ci se aşează în spaţiile libere în deosebi în lungul canalelor structurale sau în spaţiile libere dintre strate. De aceea cantitatea de molecule de apă absorbită în special la nivelul volumului canalelor din structura reticulară este limitată. Variaţiile în cantitate de apă nu atrag modificări privind omogenitatea cristalină a substanţei, deşi apar modi-

ficări lente la proprietăţile fizice ale mineralelor : gradul de transparenţă, indicii de refracţie, greutatea specifică, birefrigenţa etc. Această constatare ar presupune că apa zeolitică se află în stare aparentă de soluţie solidă. Prin încălzire şi aceste molecule de apă pot fi eliminate, temperaturile variind între 80°—400°C. Reacţia de pierdere a moleculelor de apă este o reacţie reversibilă : prin o tratare la rece cu atenţie, proprietăţile optice se pot restabili inclusiv şi capacitatea de absorbţie a H_2O.

Apa coloidală este întîlnită în hidrogeluri, şi anume este reţinută la suprafaţa fazelor disperse, prin forţe de legături slabe. În realitate este o apă de adsorbţie, prezenţa şi cantitatea ei nu depinde de natura reţei adsorbantului. Există însă posibilitatea ca adsorbantul să prezinte pe lîngă moleculele de apă adsorbite şi molecule de apă legate cristalochimic de mineral. Ca exemplu de mineral cu apă coloidală menţionăm opalul care este un hidrogel de silice : ($SiO_2 \cdot$ aq.).

Apa higroscopică este cea reţinută adsorbtiv pe suprafeţele fisurilor fine şi foarte fine, în porii mineralelor, în masele pulverulente etc., prin legături de tipul forţelor tensiunii superficiale (ca apă capilară). În cea mai mare parte această apă este eliminată prin o slabă încălzire la temperaturi pînă în jur de 100°C.

Între apa coloidală şi apa hidroscopică este greu să se facă o perfectă delimitare.

4.4. COLOIZI

Într-o soluţie adevărată, solutul este dispersat perfect în solvent sub formă de atomi/ioni/molecule. O suspensie apare cînd în mediul solventului există particule suficient de mari pentru a putea fi văzute fie cu ochiul liber fie la microscop. Între aceste două tipuri se află forma intermediară denumită „soluţie coloidală". Particulele sînt foarte fine pot trece prin filtru, dar suficent de mari faţă de ionii sau moleculele din soluţiile perfecte. Termenul de coloid a fost introdus în Graham în 1861. Suspensiile coloidale sînt numite şi soli. La orice sol se deosebeşte o fază de dispersie şi fază de dispersiune. Faza dispersă dintr-un sol se numeşte gel. Mediul de dispersiune poate fi gazos, lichid sau solid, iar faza dispersată de asemenea gazoasă, lichidă sau solidă. Deci la suspensiile coloidale deosebim mediul de dispersiune frecvent — solventul şi faza dispersă aglomerată — gelul.

Mediul de dispersiune	Faza dispersă	Numele
gazos	lichid	ceaţă
gazos	solid	praf, fum, (aerosol)
lichid	gazos	izvoare cu CO_2, cu H_2S, etc.
lichid	lichid	emulsie (ulei în apă)
lichid	solid	sol (hidrosol), mîluri, etc
solid	gazos	inclupiunile gazoase din minerale
solid	solid	incluziuni de fier dispersat în calcit

Faza dispersă se caracterizează prin particule foarte fine dintr-o substanță, dimensiunile varind de la 100 pînă la 1 mμ (10^{-4} mm — 10^{-6} mm). Fiecare particulă din faza dispersă poate cuprinde de la cîteva, zeci sau sute de molecule din compusul respectiv, deci faza dispersă apare sub forma rețelei cristaline — reprezentînd cele mai mici faze solide cristaline.

Faza de dispersiune este substanța în care se dispersează particulele fazei disperse.

Soluțiile coloidale care prezintă predominant mediul de dispersiune și subordonat faza dispersă, și care cînd sînt privite cu ochiul liber, apar ca o fază omogenă deseori transparentă neputînd fi deosebite ușor de soluțiile adevărate ionice sau moleculare se numesc soli.

Gelurile arată faza dispersată predominant iar mediul de dispersiune subordonat. Particulele fazei de dispersie par lipite între ele formînd mase cleioase, gelatinoase, sticloase. Mediul de dispersiune apare în aceste cazuri ca și cînd ar ocupa locurile rămase libere pentru particulele dispersate.

În funcție de natura mediului de dispersiune deosebim : mediul de dispersiune apă — hidrosoli și hidrogeluri ; mediul de dispersiune aer — aerosoli și aerogeluri ; mediul de dispersiune topitură — pirosoli și pirogeluri ; mediul de dispersiune o substanță cristalină — cristalosoli și cristalogeluri. Cei mai răspîndiți în natură sînt hidrosolii, cristalosolii și hidrogelurile.

Hidrosolii, se obțin prin pulverizarea fină a substanței în apă. În natură se formează prin abraziunea rocilor, a mineralelor sub acțiunea forțelor dinamice — curenți de apă, mișcări tectonice, îngheț, dezgheț, reacții chimice in medii apoase, activitatea organismelor vii (procesele biochimice). Particulele disperse microfragmente de minerale care ar trebui să fie neutre, au aceleași sarcini electrice și datorită acestui fapt particulele fazei disperse se resping și deci în mediul de dispersiune se găsesc în stare de suspensie. Sarcinile electrice ale fazei dispersate se explică din proprietatea de a adsorbi diferiți ioni din mediul de dispersiune.

Cristalosolii sînt medii cristaline tipice care conțin în ele sub forma de fază dispersată o substanță oarecare. Cristalosolii se formează în urma proceselor de cristalizare a hidrosolilor ex. : apa cu suspensii — gaze substanțe solide (praf, cărbune) ceea ce conduce la gheața cu incluziuni fie gazoase fie solide. Suspensiile determină diferite culori pentru cristalosol (în stare pură incolor). Ex. : baritina roșie determinată de oxizii de fier dispersați ; calcitul negru datorită supensiilor de sulf sau de pirită în stare dispersă ; cuarțul alb lăptos datorită incluziunilor gazoase.

Modul de aranjare a păturilor incolore în raport cu păturile colorate ale fazei dispersă, conduce la apariția de structuri caracteristice — zonare,

concentrice, alternante, neregulate. Și unele minerale opace se comportă ca cristalosoli, cristale de pirită cu cupru nativ, cristale de galenă cu argint sau sulfosăruri de argint, cristale de mispichel cu argint nativ sau sulfosăruri cu argint, cristale de calcopirită și de pirită cu aur nativ. De cele mai multe ori aceste faze disperse sînt vizibile la microscop (dimensiunile mai mici de 0,5 mμ).

Hidrogelurile se formează prin coagularea hidrosolilor. Faza dispersă din soluțiile coloidale este reprezentată din particule care se solvatează în apă, cînd sînt numite coloizi liofili, sau din particule care nu se leagă în nici un fel de solvenți și care se numesc coloizi liofobi. Soluțiile coloizilor liofili se obțin în concentrații mult mai mari decît coloizii liofobi. Stabilitatea suspensiilor coloidale (fazei dispersate) este determinată de respingerea dintre particulele care poartă sarcini electrice de același semn ex. : menținerea picăturilor de apă din ceață și din nori.

În medii de dispersiune lichide unele faze disperse au sarcini pozitive altele negative după cum se vede în tabelul nr. 32.

Cauzele sarcinilor electrice a particulelor de coloizi se datoresc adsorbților unor ioni din soluții. Exemplu solurile de metale (aur, argint etc.) care nu reacționează cu apa, dar care adsorb unii ioni din soluții. Acești coloizi se desorb ușor, sînt foarte instabili, deci se coagulează ușor cînd particulele se aglomerează în agregate compacte care se depun mecanic sub acțiunea forței de gravitație.

Tabel Nr. 32

Sarcina cîtorva coloizi în soluție apoasă

Particule încărcate pozitiv	Particule încărcate negativ
$Fe(OH)_3$ $Al(OH)_3$ $Cr(OH)_3$ $Cd(OH)_2$ TiO_2 CeO_2 Coloranți bazici	Au, Ag, Pt S, As_2S_3, Sb_2S_3 SiO_2, SnO_2, V_2O_5 Amidon solubil Coloranți acizi

Neutralizarea sarcinilor electrice ale particulelor disperse se realizează : prin adăugirea unui electrolit (soluții ionice) în soluția coloidală. În aceste cazuri cationii sau anionii din electrolit sînt antrenați în reacții cu ionii adsorbiți de coloid, producîndu-se neutralizarea particulelor dispersate ; neutralizarea se mai realizează prin reacțiile reciproce dintre particulele coloidale încărcate diferit și prezente concomitent în soluțiile de dispersiune.

Hidrogelurile se mai formează prin coagulare independentă, respectiv prin pierderea aproape totală a mediului de dispersiune în urma unor procese de evaporare, creind un sistem stabil.

În natură sînt întîlnite și geluri formate sub acțiunea activităților bacteriilor de exemplu activitatea ferobacteriilor la depunerile din mîluri a hidroxizilor de fier-limonitul.

5. METODE DE DETERMINARE A COMPOZIȚIEI CHIMICE A MINERALELOR

Pentru cunoaşterea constituţiei chimice a diferitelor minerale se folosesc metode de investigaţii specifice chimiei şi fizicei. Rezultatele obţinute prin aceste analize cînt utilizate atît pentru stabilirea formulelor chimico-structurale cît şi pentru identificarea tipului de proces genetic care acţionează la formarea lor.

5.1. METODE CHIMICE DE ANALIZĂ

Ca metode de analiză chimică sînt cunoscute analiza gravimetrică şi analiza volumetrică. Se aleg aceste tipuri de analize pentru concentraţii de regulă mai mari de 1% pentru elementul cercetat.

Analiza gravimetrică are ca principiu măsurarea prin cîntărire a unui precipitat caracteristic format printr-o anumită reacţie chimică. Elementul de dozat este iniţial adus în stare de combinaţie solubilă, este trecut apoi în soluţie, după care cu un reactiv specific este trecut în stare de precipitat care se separă de restul soluţiei prin filtrare. Dozarea prin această metodă se face prin separarea cît mai completă a ionului şi pe cît posibil numai a lui. Cunoscînd cantitatea de substanţă supusă analizei, cantitatea de precipitat şi concentraţia ionului de analizat în precipitat, putem determina concentraţia elementului în proba respectivă.

Analiza volumetrică se execută prin măsurarea volumului unui element, printr-o reacţie specifică cu un reactiv de concentraţie cunoscută; şi la această analiză se impune trecerea substanţei de analizat într-o formă solubilă care se tratează apoi cu reactivi de concentraţie cunoscută, aşa numitele soluţii de titrare. Soluţia de analizat este tratată cu o soluţie de reactiv titrat pînă la un anumit punct de echivalenţă, care defineşte punctul de echilibru a elementului de analizat şi reactiv. Punctul de echivalenţă este observat vizual cu ajutorul indicatorilor. Indicatorii sînt substanţe colorate, acizi sau baze slabe care prezintă proprietatea de a-şi schimba culoarea la modificarea pH-ului mediului. Cunoscînd cantitatea de substanţă luată în analiză şi volumul respectiv titrat, se poate determina concentraţia elementului în proba de analizat.

Analiza gaz-volumetrică urmăreşte dozarea gazelor ca atare sau a unor gaze rezultate în urma unor reacţii pe substanţe solide sau lichide. Dozările pentru măsurarea volumului gazului se fac cu ajutorul unor biurete sau a unor aparate mai complexe, la temperatură şi presiune constantă. Analiza gazelor rezultate se face în funcţie de compoziţia lor, prin ardere, absorbţie selectivă în diferite soluţii, reacţie cu diferiţi reactivi, cromatografic etc.

5.2. METODE FIZICO-CHIMICE DE ANALIZĂ

Metodele fizico-chimice, folosesc pentru determinarea concentraţiei unui element, anumite proprietăţi fizice ale căror valori sînt proporţionale cu concentraţia. În determinările pe baze fizico-chimice, se utilizează o

aparatură specială, caracteristică fiecărui tip de analiză, atît pentru aducerea substanței respective în stare specifică pentru metoda respectivă cît și pentru măsurarea rezultatelor. Rezultatele se raportează la un etalon sau la o serie de etaloane pentru aflarea concentrației elementului în proba de analizat.

Metodele fizico-chimice se pot clasifica în metode electro-chimice, ce folosesc curentul electric, metode optice pentru măsurarea intensității emisei sau absorbției luminii, metode termogravimetrice ce au la bază variația temperaturii și greutății la încălzire etc.

Dintre analizele electrochimice o largă răspîndire are analiza polarografică. Principiul metodei constă în măsurarea intensității curentului electric în procesul unei electrolize la care diferența de potențial între elctrozi este variabilă. Și aici în prealabil substanța este adusă în stare de soluție într-o combinație chimică specifică.

Colorimetria este metoda optică cea mai frecvent utilizată în geochimie. Metoda se bazează pe proprietatea unor substanțe în stare lichidă de a absorbi anumite radiații din spectrul vizibil apărînd colorată astfel în culoarea complementară. Intensitatea absorbției, și deci a culorii este funcție de concentrația substanței respective în soluție și de grosimea stratului de lichid străbătut de lumină. Determinările se fac prin compararea intensității culorii soluției de analizat cu una sau mai multe soluții etalon într-un colorimetru, aparat ce permite aducerea celor două soluții la aceeași culoare prin variația grosimii stratului de soluție analizat.

Flamfotometria sau fotometria de flacără se bazează pe proprietatea atomilor excitați, de a emite radiații cu lungimi de undă bine cunoscute cînd trec în starea fundamentală. Proba de analizat este adusă în soluție și pulverizată în flacără de acetilenă sau propan. Spectrele elementelor sînt separate cu ajutorul unor monocromatoare sau filtre optice pentru izolarea unei anumite radiații specifice pentru elementul căutat. Concentrația elementului analizat este proporțională cu intensitatea radiației care poate fi măsurată cu ajutorul unei celule fotoelectrice.

Spectroscopia de absorbție atomică este una dim metodele fizico-chimice de analiză introduse relativ recent în cercetarea geologică, dar de mare eficiență caracterizată prin numărul relativ mare de elemente ce pot fi dozate, prin precizia rezultatelor și prin rapiditatea și costul redus al dozărilor. Principiul metodei constă în înregistrarea absorbției unei radiații de lungime de undă specifică de către atomii substanței pulverizată într-o flacără. Aparatura ; spectrofotometrul de absorbție atomică, este constituit în mod principal dintr-o sursă de radiație care este un tub catodic cu catodul din elementul de analizat și care pus sub tensiune emite radiația speciifcă, un arzător cu flacără în care se pulverizează substanța de analiza și al cărui rol este de a aduce elementul de dozat în stare atomică, un monocromotor pentru selecția radiației specifice și o fotocelulă pentru măsurarea absorbției radiației specifice. Concentrația elementului în soluție este proporțională cu intensitatea absorbției.

Dintre metodele fizice de analiză, (tabelul 43, anexa 3) care nu necesită o preparare prealabilă a probelor pe cale chimică, amintim analiza spectrală de emisie și analiza cu microsonda electronică.

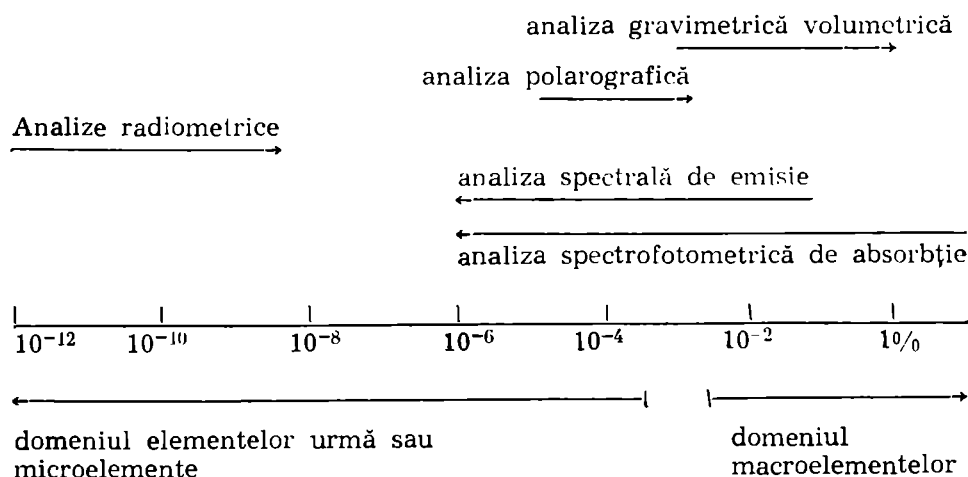
În analiza spectrală de emisie proba de analizat este introdusă după o mojorare prealabilă într-un arc voltaic iar spectrul produs este înregistrat pe o placă fotografică. Elementelor chimice le sînt specifice spectre caracteristice iar măsurarea intensității liniilor de înegrire și compararea lor cu etaloane se permite dozarea elementelor.

Analiza cu microsonda electronică permite în plus și rezolvarea problemelor legate de poziția pe care o ocupă unele elemente în structurile mineralelor. Principiul metodei este : proba de analizat este bombardată cu electroni de energie înaltă, concentrați într-un fascicol cu diametrul pînă la 1μ. Sub acțiunea acestui proces elementele emit radiații X cu lungimi de undă specifice. Analiza spectrului de radiații X permite identificarea elementelor iar măsurarea intensității diferitelor radiații conduce la dozarea elementului.

Alte metode fizice de analiză, sînt analiza fluorimetrică cînd ionii sînt excitați sub acțiunea unui flux ultraviolet ; spectrometria de fluorescență X cînd excitarea se realizează prin raze X convenabil alese și metodele radiometrice care sînt aplicate frecvent în prezent dintre acestea cele mai folosite fiind analiza prin activarea neutronilor și analiza prin diluție izotopică.

Analizele enumerate sînt folosite în mod diferențiat, fiecare metodă avînd domenii de aplicare specifice în funcție de gradul de concentrație al elementului în probele (mediile) studiate.

Dăm în continuare schema de aplicare a principalelor metode de analiză în funcție de concentrația elementelor.



În funcție de concentrația unui element într-un mineral distingem elemente majore (principale) care arată o concentrație mai mare de 1%, elemente minore cu o concentrație cuprinsă între 0,1—1%, și elemente urmă cu o concentrație mai mică de 0,1% (1000 p.p.m.).

6. STABILIREA FORMULELOR CHIMICO-STRUCTURALE LA MINERALE

6.1. NOȚIUNI INTRODUCTIVE

La trecerea de la analize chimice spre formulele chimico-structurale trebuie să ținem seama de acele aspecte cristalochimice arătate anterior, respectiv de pozițiile structurale a cationilor și tipul de anion (complex) caracteristic mineralului. Se stabilesc în aceste situații elementele chimice care se înlocuiesc și în ce proporții față de formula definită (corectă) a mineralului și deci așezarea lor în structura reticulară specifică seriei de minerale.

În determinarea formulei structurale a unui mineral trebuie să ținem seama de comportarea tuturor elementelor chimice în structurile cristaline. Ele ocupă spații cu anumite numere de coordonare. Elementele principale pot indica următoarele tipuri de numere de coordonare (după V. Bragg, tabelul nr. 33).

Tabel Nr. 33

Element	Nr. de coordonare	Element	Nr. de coordonare
Mn^{2+}, Mg^{2+} Fe^{2+}	4, 6, 8	Be^{2+}, Zn^{2+}	4
Ca^{2+}	6, 7, 8	B^{3+}	3, 4
Al^{3+}	4, 5, 6	Na^{+}	6, 8
Fe^{3+}	4, 6	Zr^{4+}	8
Sc^{3+}	6	Ba^{2+}	6, 12.

Pornind de la formulele idealizate ale fiecărei clase sau subclase de minerale amintite anterior putem stabili modalitățile de trecere de la chimism la formula chimico-structurală a mineralului. În cele ce urmează atenția va fi direcționată cu precădere către mineralele silicatate ele reprezentînd constituenții scoarței cei mai importanți.

Formulele structurale pentru fiecare clasă de minerale silicatate se stabilesc folosindu-se următoarele simboluri pentru pozițiile caracteristice cationilor din structura mineralelor :

W = pentru cationii cu raze ionice mari care intră în structuri cu număr de coordonare mare de regulă mai mare de 6 ; exemple : Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}.

X = pentru cationii bivalenţi cu raze ionice medii care intră în reţelele cristaline cu număr de corodonare 6 ; exemple : Mg^{2+}, Fe^{2+}.

Y = pentru cationii trivalenţi şi tetravalenţi cu raze ionice medii şi care se găsesc în reţele cu număr de coordonare 6 ; exemple : Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}.

Z = pentru cationii cu raze ionice mici prezente în reţele cu număr de coordonare 4 ; exemple : Si^{4+}, (Al^{3+}), B^{3+}.

Radicalii anionici sînt cei indicaţi la clasele şi subclasele din diviziunea silicaţilor, desigur cu observaţia că deseori la unii din aceşti radicali anionici, se produce înlocuirea cationului fundamental Si^{4+} care dă structura cadru a mineralului prin Al^{3+}, care introduce unele modificări în constituţia chimică de bază fapt îndeosebi legat de schimbările electrostatice aduse structurii mineralului. Pentru menţinerea echilibrului electrostatic se efectuează substituţii izomorfe care explică şi variabilitatea constituţiei chimice a mineralelor.

Aşa cum s-a mai arătat această variabilitate în constituţia chimică fundamentală a mineralelor se întîlneşte atît la compuşii definiţi simpli şi dubli pentru aceste considerente în stabilirea formulelor chimico-structurale vom discuta metodele folosite atît pentru combinaţiile minerale cu o constituţie chimică mai simplă cît şi pentru cele cu o constituţie mai complexă.

6.2. PRINCIPII DE CALCUL

Analizele chimice aparţinînd unor combinaţii chimice minerale se exprimă sub formă de procente în elemente sau în procente de oxizi. Pentru stabilirea formulelor chimico-structurale deosebim metode de calcul aplicate la compuşi chimici definiţi simplii şi dublii şi metode de calcul pentru compuşii chimici cu compoziţie chimică complexă (silicaţi).

În primul caz din datele oferite de analizele chimice, fizico-chimice, cantitative asupra unui mineral se iau în consideraţie numai componenţii principali lăsîndu-se la o parte impurităţile eventuale. Pentru stabilirea formulei chimico-structurale a unei combinaţii simple, a cărei analiză este prezentată sub formă de procente în elemente se procedează în felul următor :

a. Procentele în greutate ale diferitelor elemente din analiză sînt divizate prin greutatea atomică respectivă obţinîndu-se astfel raportul stoichiometric în care intră în combinaţie elementele :

b. Acest raport obţinut mai întîi sub formă de numere fracţionare, se transformă în numere întregi prin multiplicare cu un factor convenabil. Se obţine astfel raportul între elemente în cadrul formulei empirice.

c. În situația unei analize prezentată sub formă de oxizi componenți ai mineralului se calculează ponderea moleculară astfel : se divide valoarea procentuală a oxizilor din analiză, la greutatea moleculară a oxidului după care se procedează ca la punctul b. (vezi anexa nr. 1 punctul A).

În cel de al doilea caz, metoda folosită îndeosebi la mineralele silicatate, apare mult mai laborioasă.

Să considerăm analiza chimică complexă a unui silicat prezentată în % oxizi. Transformarea constituției chimice în formulă chimico-structurală (formula teoretică) se realizează calculînd următoarele valori pentru fiecare tip de oxid.

a) Coloana *proporțiilor moleculare* obținută prin determinarea raportului dintre greutatea procentuală a oxidului și greutatea moleculară a acestuia.

b) Coloana *„numărul atomic"*, obținută prin produsul dintre proporția moleculară a oxidului și numărul de cationi din oxidul respectiv.

c) Coloana *„numărul atomic de oxigen"* se obține prin produsul dintre proporția moleculară a oxidului cu număr de oxigen din fiecare oxid.

d) Coloana *„numărul atomic în baza X de oxigen"* (X = numărul total de oxigen din anionul caracteristic rețelei fundamentale din care face parte mineralul). Se obține această coloană ; mai întîi prin determinarea unui factor care să reducă formula la o rețea celulară unică și corespunzătoare grupurilor tetraedrice de SiO_4 caracteristice clasei. Metoda de obținere a acestui factor constă în totalizarea cifrelor aparținînd coloanei „numărul atomic de oxigen", după care se face raportul dintre numărul total de oxigen din celula elementară a mineralului specific anionului și suma obținută prin totalizarea valorilor din coloana „numărul atomic de oxigen". Cu acest factor multiplicăm valorile pentru fiecare oxid din coloana ‚numărul atomic", aceste date sînt trecute în ultima coloană „număr atomic în baza X atomi de oxigen".

Pentru verificarea electronegativității formulelor se procedează astfel:

— se trece elementul chimic cu sarcina sa electrică

— se calculează produsul dintre valoarea sarcinii electrice a elementului și numărul atomic raportat la X atomi de oxigen specifici anionului.

Totalizînd valorile obținute prin produsul sarcinei și număr în baza X atomi de oxigen pentru elemente pozitive pe de o parte și pentru elementele negative pe de altă parte, sumele obținute pentru fiecare grup de elemente trebuie să fie practic egale între ele.

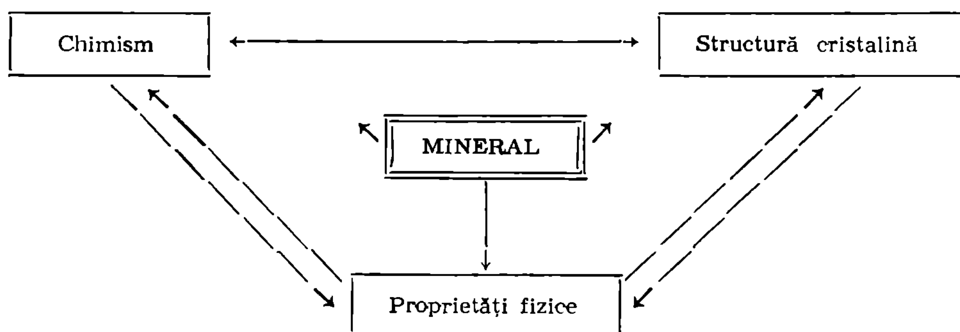
Pentru o mai bună înțelegere vom da o serie de exemple pe diverse minerale din diferite familii anexa nr. 1 punctul B (tabele nr. 34, 35, 36, 37).

În vederea cunoașterii baza X atomi de oxigen care să reducă formula la o rețea celulară elementară dăm anexa nr. 2 (tabelul nr. 38).

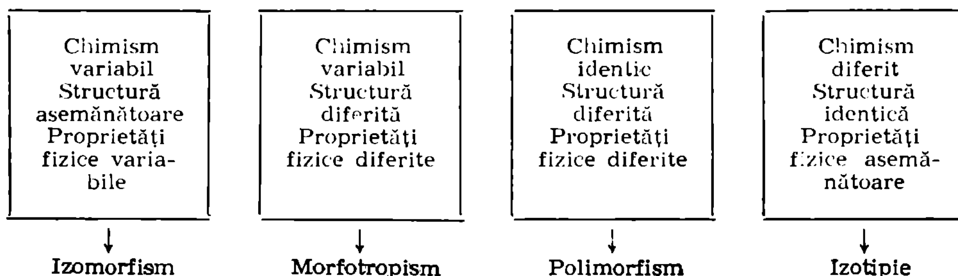
III. RELAȚIA CHIMISM-STRUCTURĂ-PROPRIETĂȚI FIZICE

Un mineral poate fi definit : prin natura sa chimică (compoziția chimică elementară), prin structura internă (modul de aranjare al particulelor, ioni—atomi—molecule) și prin proprietățile fizice (dintre care în mod tradițional sînt accentuate, caracterele morfologice, optice precum și cele legate de puterea de coeziune).

Aceste legături pot fi schițate după schema :



Luînd în considerare aceste trei elemente care caracterizează fiecare mineral în parte, putem arăta că între mai multe substanțe minerale pot apărea următoarele relații :



Dacă ne referim la primele trei situații observăm că între prima poziție care intră în noțiunea de izomorfism și cea de a treia care intră în noțiunea de polimorfism există o poziție intermediară înglobată în sfera

noţiunii de morfotropism. Aceste trei situaţii reprezintă situaţiile cele mai caracteristice pentru mineralogie, iar morfotropismul va fi caracterizat ca o situaţie de graniţă, în care schimbarea structurii este determinată de o variaţie puternică a chimismului, variaţie care depăşeşte limitele de toleranţă pentru stabilitatea tipului de coordonare care permite anumite posibilităţi de substituire a elementelor în reţelele cristaline proprii mineralelor. Se poate chiar menţiona că exemplele clasice de morfotropism privesc situaţiile aflate la limita unde sfîrşeşte o serie izomorfă şi începe o altă serie izomorfă.

Cazul descris poate constitui, în plan filozofic, o ilustrare elocventă a principiului conform căruia acumularea cantitativă determină o transformare calitativă, calitatea nouă fiind reprezentată, aici, de apariţia unei noi faze minerale.

1. IZOMORFISMUL

1.1. DEFINIREA CONCEPTULUI DE IZOMORFISM

Noţiunea de izomorfism * a fost introdusă de E. Mitscherlich în 1818 pentru a desemna substanţe chimice diferite care pot da forme cristalografice apropiate sau identice (termenul derivă de la cuvintele greceşti izos — aceeaşi şi morphe — formă). Acest aspect a fost remarcat la substanţele fosfatul acid de potasiu (KH_2PO_4) şi la arseniatul acid de potasiu KH_2AsO_4) cristalizate în sistemul tetragonal şi foarte asemănătoare din punct de vedere al formei lor exterioare, de unde concluzia că substanţele chimice cu un grad ridicat de asemănare în formula chimică, dar cu o compoziţie chimică diferită, pot arăta deseori asemănări din punct de vedere cristalografic. Prin asemănarea formelor cristalografice se are în vedere asemănarea dintre relaţiile axiale, a unghiurilor dintre feţe, a elementelor de simetrie fundamentale, a habitusului, existenţa a aceloraşi tipuri de macle, iar uneori asemănări privind proprietăţile fizice macroscopice şi microscopice.

La puţin timp după această observaţie s-a descoperit că unele substanţe chimice cu caracteristici cristalografice apropiate sînt capabile să formeze cristale mixte prin cristalizare simultană. S-a putut ajunge astfel la un concept nou, conceptul de izomorfism indicînd proprietatea de substituţie reciprocă a elementelor constitutive între două substanţe cristaline capabile să formeze soluţii solide. Rezultă deci că două substanţe

---

* Pentru a se păstra adevărul priorităţii trebuie amintit că, cu trei ani înainte, în 1815, Nepomuck Fuchs, observase modificarea chimismului mineralelor din grupul melilitelor (gehlenit-ackermanit) — un grup cunoscut azi ca serie tipic izomorfă. El explicase caracterele observate prin substituirea reciprocă a unor elemente bivalente, explicaţie rămasă fără ecou în ştiinţa epocii.

pot fi considerate izomorfe atunci cînd îndeplinesc în primul rînd următoarele condiții :

a) au caracteristici cristografice de același tip, deci prezintă homeomorfism (identitate între unghiurile fețelor, valori apropiate ale constantelor cristalografice) ;

b) sînt capabile să cristalizeze simultan în proporții limitate sau în proporții continuie variabile, în același edificiu cristalin deci fenomenul de sincristalizare ;

c) prezintă compoziții chimice asemănătoare.

După definirea noțiunii de izomorfism s-a putut preciza existența a două aspecte distincte : izomorfismul în „sens strict" — care se referă la substanțele capabile să sincristalizeze, să formeze cristale unice, în aparență perfect omogene și în orice proporții ; și izomorfismul în „sens larg" unde pe lîngă capacitatea de a sincristaliza există tendința de limitare a procesului de substituție între componenții chimici specifici substanțelor. În aceste cazuri din două substanțe puse în condiții de sincristalizare substanța A poate să încorporeze maximum 5% din cea de a doua substanță B. Deci în timpul procesului de cristalizare cele două substanțe pot conduce la apariția și de faze independente, de exemplu: $Zr[SiO_4]$ și $Y[PO_4]$ (zircon — xenotim).

Mai tîrziu Fersman a arătat că fenomenul de substituție a elementelor chimice în rețelele cristaline este realizat cînd tipurile de rețele sînt identice pentru cele două minerale și razele ionice ale elementelor care se substituie sînt aproape sau chiar similare.

Goldschmidt cercetînd fenomenele de substituție mutuală a ionilor într-o rețea, fenomen cunoscut sub numele de diadochie a făcut precizarea că acest fenomen de substituție este independent de pozițiile elementelor în tabelul lui Mendeleev și că elementul care este adus în rețea va fi acela care aduce rețelei energia cea mai mare.

Legile diadochiei ce decurg din aceste precizări vor fi impuse de necesitățile volumetrice pentru păstrarea edificiului cristalin al rețelei și de efectele care decurg din aplicarea atracției coulombine între ionii rețelei. Aceste legi pot fi enunțate după cum urmează :

a) Diadochia între doi ioni este posibilă cînd diferența dintre dimensiunile razelor lor, nu depășesc 15% din raza ionului cel mai mic.

b) Între doi ioni cu aceeași sarcină dar cu raze ionice diferite, va fi preferat în rețea, ionul cu raza cea mai mică.

c) În cazul ionilor cu aceeași rază dar cu sarcini diferite de preferat în rețea va fi ionul cu sarcina cea mai mare.

S-a observat totuși, că există numeroase abateri de la aceste legi deduse de Goldschmidt, de pildă Cd^{2+} are raza identică cu a Na^{1+}, egală cu 0,97A°. Ar rezulta de aici conform legii lui Goldschmidt ca ionul pre-

ferat de rețele să fie Cd^{2+}, care are sarcina mai mare pentru aceeași dimensiune a razei, totuși în natură nu se întîlnesc minerale unde cele două elemente să se substituie între ele. Se explică această comportare prin caracterul geochimic al elementelor. Tot din clasificarea geochimică a lui Goldschmidt, Cd^{2+} este un element calcofil în timp de Na^{1+} este litofil. Rezulă din caracterul geochimic că aceste elemente intră în rețele cristaline diferite, caracterizate prin anumite tipuri de legături între particulele rețelei (rețele cu legături covalente pentru Cd^{2+} și rețele cu legături ionice pentru Na^{1+}).

Cercetarea substituirilor în diferite tipuri de rețele pentru aceleași perechi de elemente, pune în evidență grade de înlocuire reciprocă diferite în diferitele tipuri structurale de rețele, unele elemente prezentînd preferințe pentru anumite tipuri de coordonări. Numărul de coordonare este o funcție de rază ionică, și deci elementele care cer aceeași coordonare determină serii de elemente ce se pot substitui reciproc în rețelele tipic ionice. Folosind simbolul Z = pentru coordonare egală cu 4, simbolul Y = pentru coordonarea egală cu 6, simbolul X = pentru coordonarea 6—8 și W = pentru coordonarea 8—12, obținem serii de elemente care se pot substitui între ele (tabelul nr. 39). Elementele ce apar în aceste serii se substituie reciproc numai în anumite cazuri (condiții termodinamice specifice, anumite tipuri de rețele cu anumite forme de coordonare și tipuri de legături) cînd se comportă ca perechi de elemente.

Considerarea ionilor ca niște sfere oarecare ce se pot substitui reciproc în rețelele mineralelor numai prin faptul că au raze asemănătoare neglijează unele particularități impuse de :

— caracteristicile cîmpului electrostatic al rețelei în care este plasat ionul.

— modificările învelișurilor electronice ale ionului respectiv introdus în cîmp electrostatic (polarizarea).

Tabel Nr. 39

Serii de elemente caracteristice pentru anumite tipuri de coordonări *

Simbolul	Coordonarea	Raza medie	Ionii
Z	4	0,40 Å	Si^{4+}, (Al^{3+}), (Ti^{4+}), Ge^{4+}, (B^{3+}), (Be^{2+}) ;
Y	6	0,70 Å	Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, (Al^{3+}), Li^{1+}, Ti^{4+}, (Mn^{2+}), Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Zn^{2+}, Zr^{4+}, Sc^{3+}, Sn^{4+}, Ga^{3+}, Mo^{4+}, W^{4+}, Cu^{2+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, In^{3+}, Hg^{2+}, (Y^{3+}) ;
X	8	1,00 Å	Ca^{2+}, Na^{1+}, (Mn^{2+}), (K^{1+}), (Sr^{2+}), (Pb^{2+}), La^{3+}, Y^{3+}, Ce^{3+} Lu^{3+}, U^{4+} ,Th^{4+} ;
W	8—12	1,40 Å	K^{1+}, (Na^{1+}), Rb^{1+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Tl^{1+} ;

* Elementele din paranteze pot apărea și în alte tipuri de coordonări.

1.2.1. Condiții privind elementele care se substituie reciproc

Dacă luăm în considerare o sugestivă imagine a lui Paul Groth, care a comparat substituțiile izomorfe în rețele cristaline cu înlocuirea cărămizilor igrasioase ale unei construcții vechi prin altele noi, cu aceleași dimensiuni, fără modificarea ansamblului arhitectonic, rezultă că este mai interesant să conducem discuția asupra izomorfismului pornind de la particularitățile particulelor constitutive către caracterele fazelor mineralogice decît în sens invers.

Este locul aici să definim termenul de „diadochie", introdus inițial de Paul Niggli și reluat de Strunz (1937).

„Doi atomi sau ioni sînt numiți elemente diadochy, atunci cînd sînt capabili să se înlocuiască total unul pe altul în structura mineralului în poziții identice". Exemplu clasic de elemente diadochy sînt Mg^{2+} și Fe^{2+}, în seria izomorfă forsterit ($Mg_2[SiO_4]$) și fayalit ($Fe_2[SiO_4]$).

Pentru ca două elemente să se substituie reciproc în aceeași rețea cristalină, trebuie să îndeplinească următoarele condiții :

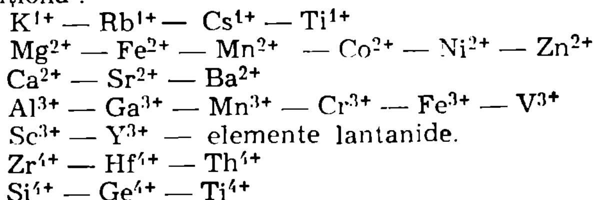
a) *menținerea neutralității rețelei.* Această condiție este realizată în două moduri distincte :

— ionii care se substituie au sarcini electrice egale (aceiași valență) și dimensiuni pentru razele lor similare. În acest caz înlocuirile între elemente se fac în mod continuu în orice proporții. Elementele acestea ocupă poziții vecine în sistemul periodic Mendeleev (uneori aceeași grupă).

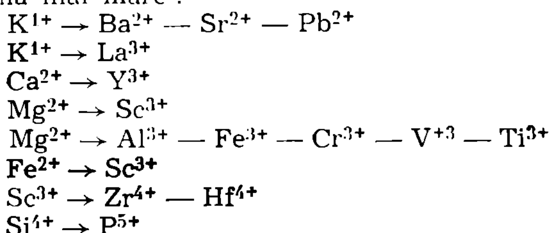
— ionii care se substituie au sarcini electrice diferite, fapt care cere pentru respectarea electronegativității rețelei apariția unei substituții suplimentare, a unei alte perechi de ioni astfel încît se realizează echilibrarea totalului de sarcini la nivelul întregului edificiu cristalin.

În primul caz vorbim de un izomorfism izovalent în cel de al doilea caz de un izomorfism heterovalent.

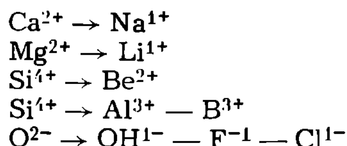
Ca exemple de elemente caracteristice substituirilor izovalente se pot menționa :


K^{1+} — Rb^{1+} — Cs^{1+} — Ti^{1+}
Mg^{2+} — Fe^{2+} — Mn^{2+} — Co^{2+} — Ni^{2+} — Zn^{2+}
Ca^{2+} — Sr^{2+} — Ba^{2+}
Al^{3+} — Ga^{3+} — Mn^{3+} — Cr^{3+} — Fe^{3+} — V^{3+}
Sc^{3+} — Y^{3+} — elemente lantanide.
Zr^{4+} — Hf^{4+} — Th^{4+}
Si^{4+} — Ge^{4+} — Ti^{4+}

Ca exemple de elemente caracteristice substituirilor heterovalente pot fi citate pentru substituiri între elemente cu sarcină mai mică prin elemente cu sarcină mai mare :


$K^{1+} \rightarrow Ba^{2+}$ — Sr^{2+} — Pb^{2+}
$K^{1+} \rightarrow La^{3+}$
$Ca^{2+} \rightarrow Y^{3+}$
$Mg^{2+} \rightarrow Sc^{3+}$
$Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ — Fe^{3+} — Cr^{3+} — V^{+3} — Ti^{3+}
$Fe^{2+} \rightarrow Sc^{3+}$
$Sc^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$ — Hf^{4+}
$Si^{4+} \rightarrow P^{5+}$

şi pentru substituiri ale unor elemente cu sarcină mai mare printr-un element cu sarcină mai mică.



$Ca^{2+} \rightarrow Na^{1+}$
$Mg^{2+} \rightarrow Li^{1+}$
$Si^{4+} \rightarrow Be^{2+}$
$Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} — B^{3+}$
$O^{2-} \rightarrow OH^{1-} — F^{-1} — Cl^{1-}$

b. *Dimensiuni asemănătoare ale razelor ionice pentru elementele care se substituie.* Pentru a se realiza înlocuirea unor elemente prin alte elemente în aceeaşi reţea este necesar ca diferenţa dimensiunilor razelor acestora să nu depăşească 15% din raza ionului celui mai mic. Goldschmidt arată că dimensiunile razelor ionice în sistemul periodic variază după următoarele reguli :

— în fiecare perioadă dimensiunile particulelor scad odată cu creşterea valenţei (şi a numărului de ordine).

Număr de ordine	19	20	21	22
Raza în A°	K^{1+}	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}
Element	1,43	1,06	0,83	0,64

— în fiecare grupă, raza particulelor creşte o dată cu numărul de ordine, deşi valenţa se păstrează :

Număr de ordine	3	11	19	37
Raza în A°	Li^{1+}	Na^{1+}	K^{1+}	Rb^{1+}
Raza A°	0,78	0,97	1,43	1,49

Fac excepţie elementele numite pămînturi rare (TR) la care raza ionică scade cu creşterea numărului atomic, apare aici aşa-numita „contracţie a lantanidelor". Variaţiile menţionate pentru razele ionice sînt variabile şi pentru razele atomice, cu aceleaşi excepţii. Modul de variaţie a dimensiunilor particulelor în perioade şi în grupe sugerează deja o periodicitate a acestei proprietăţi. Bazat pe această observaţie, Fersman a dedus legea seriilor diagonale conform căruia dimensiunile similare ale razelor ionilor apar în sistemul periodic al elementelor, în poziţie diagonală.

c) *Valoarea apropiată a potenţialului de ionizare.* După Goldschmidt, potenţialul de ionizare are o influenţă considerabilă asupra elementelor diadochy, care au greutate atomică apropiată, raze ionice similare şi aceleaşi sarcini electrice. S-a constatat că elementele chimice care ocupă poziţii identice in structura mineralelor au totdeauna potenţiale de ionizare cu valori apropiate. Astfel Si^{4+} cu potenţialul 44,89 poate fi substituit prin Ge^{4+} care are potenţialul 45,50. De asemenea se înlocuiesc uşor $K^{1+} = 4{,}33$ cu $Rb^{1+} = 4{,}17$; $Mg^{2+} = 14{,}96$ cu $Fe^{2+} = 16{,}16$ şi $Al^{3+} = 28{,}31$ cu $Ga^{3+} = 30{,}60$. Se remarcă că elementele cu potenţialul de ionizare cel mai scăzut sînt elemente preferate în reţelele cristaline.

d) *Respectarea tipului de coordonare.* Numărul de coordonare, prezintă de asemenea o mare influenţă în substituirile elementelor diadochy. Sugestivă este analiza comparativă a comportării în funcţie de poziţiile ocu-

pate a elementelor Al^{3+} şi Fe^{3+}, care în unele situaţii, se pot substitui reciproc iar în altele, nu.

Studiul structurilor cristaline cu ajutorul difracţiei razelor X a evidenţiat prezenţa în cadrul silicaţilor atît a unor compuşi de tipul alumosilicaţilor, cît şi a unor silicaţi de aluminiu. În primul caz aluminiul apare ca un component al radicalului anionic ocupînd poziţiile caracteristice Si^{4+}, în coordonare 4, iar cel de al doilea caz în afara radicalului, înconjurat de 6 ioni, deci în coordonare octaedrică ocupînd de regulă poziţii similare cu cele în care se plasează în mod obişnuit Mg^{2+}. Există specii minerale în care aluminiul se află în ambele poziţii menţionate în cadrul aceleiaşi structuri. Înlocuirea Al^{3+} cu Fe^{3+} este posibilă numai în situaţiile în care Al^{3+} este în structura mineralului în coordonare octaedrică cum este cazul la mineralele din grupa granaţilor sau a mineralelor din seria spinelilor. Fe^{3+}, nu poate înlocui aproape nici odată Al^{3+} prezentat în structură, în coordonări egale cu 4 sau 5, cum este cazul poziţiilor în cadrul mineralelor din grupa distenului, andaluzitului şi sillimanitului. În mineralele din grupele piroxenilor, amfibolilor sau micelor unde Al^{3+} poate apare atît în coordonare tetraedrică cît şi în coornodare octaedrică, Fe^{3+} nu va putea substitui decît ionii de Al^{3+} care sînt în coordonare octaedrică.

Alţi factori care sînt luaţi în considerare pentru izomorfism

e) *Electronegativitatea* care reprezintă o măsură a tendinţei elementelor de a capta electroni ; elementul cu electronegativitatea cea mai mică fiind în acest caz elementul preferat în reţelele de tip ionic.

f) *Funcţia de cîmp electric* care este exprimată prin raportul dintre potenţialul de ionizare (I) şi raza ionică (r) : $F = I/r$. Elementele cu F mai mare vor fi cele preferate în reţelele ionice.

g) *Energia în reţea a elementului* (E K) determină concentraţia elementului înglobat prin substituiri în reţeaua reticulară a mineralului. Dacă la formarea unui mineral concurează mai multe elemente pentru a substitui în reţea elementul principal (de bază), elementul preferat este cel cu EK-ul cel mai mare deci cel care prin înglobarea sa în compoziţia mineralului, determină pentru aceasta energia cea mai mare.

1.2.2. Factorii de mediu care acţionează în izomorfism

Dintre factorii de mediu care influenţează substituţiile izomorfe menţionăm : concentraţia, temperatura, presiunea existentă în sistemul din care se formează mineralul.

a) *Concentraţia*. În cazurile în care asistăm la o creştere a conţinutului elementului înlocuitor trebuie să se producă o creştere a concentraţiei elementului înlocuit. De aici principiul unor termometre geochimice, de exemplu termometrul lui Barth, care au la bază concentraţia unui element într-o fază minerală.

b) *Temperatura.* Este un alt factor cu profunde implicații în fenomenul de izomorfism. S-a constatat că sanidina — $K[AlSi_3O_8]$ teoretic feldspat de potasiu, are un conținut ridicat în sodiu în timp ce microclinul teoretic tot feldspat de potasiu $K[AlSi_3O_8]$ sau adularul — $K[AlSi_3O_8]$ conțin cantități neglijabile în acest element (Na). În condițiile naturale primul se formează la temperaturi ridicate în timp ce celelalte două se formează la temperaturi scăzute. Variațiile de temperatură la care sînt supuși feldspații de potasiu cristalizați la temperaturi înalte prin răcire conduc la apariția fenomenului de dezamestec (exsoluție) cu formarea lamelelor de feldspat de sodiu in masa feldspatului de potasiu — respectiv la obținerea pertitelor. Fenomenul de dezamesctec invers este cunoscut sub numele de antipertit.

c) *Presiunea.* Rolul presiunii în fenomenele de izomorfism este mai puțin studiat și nu se poate aprecia cu precizie mecanismul de acțiune în procesele de substituire. Cunoscînd din termodinamică că activitatea presiunii de regulă se manifestă invers acțiunii temperaturii, în problemele de cristalogeneză, trebuie să ne așteptăm la efecte contrare în cazul creșterii presiunii comparativ cu efectele produse la creșterea temperaturii. Un exemplu îl oferă mineralele din grupa silicei, cuarț, tridimit, cristobalit, modificații stabile la temperaturi și presiuni diferite, fapt care determină rețele cristaline cu structuri din ce în ce mai afinate și din ce în ce mai puțin stabile la presiuni mari. Se constată că în rețelele stabile la presiuni mici structurile pot îngloba elemente străine rețelei mai numeroase și în cantități mai ridicate.

1.2.3. Condiții impuse de caracteristicile rețelei cristaline

În procesul de izomorfism se pot substitui între ele atît elemente cu largă răspîndire în scoarță ($Mg^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+}$) și care în general pot forma minerale proprii independente pentru fiecare element cît și substituiri între elemente cu largă răspîndire prin elemente cu o răspîndire redusă în scoarță fără ca acestea din urmă totdeauna să formeze minerale independente specifice elementului cu conținuturi reduse. De regulă elemente cu frecvență scăzută se concentrează continuu în procesele de cristalizare în mediile fluide sau lichide reziduale, sau sînt distribuite proporțional cu gradul de concentrație în structurile minerale care se formează. S-a constatat că antrenarea acestor elemente se face selectiv, în funcție de structura atomică a elementului, de afinitatea geochimică a acestuia față de elementul principal, de natura rețelelor cristaline care se formează etc. În funcție de modul în care se face această selecție în structurile cristaline ale mineralelor deosebim trei tipuri de substituiri (după Goldschmidt).

— *camuflaj:* un element cu răspîndire redusă înlocuiește un element principal care prezintă valența identică : este cazul substituirii Al^{3+} prin Ga^{3+} sau Si^{4+} cu Ge^{4+}.

— *captare:* un element cu răspîndire redusă înlocuiește un element principal care prezintă o valență mai mică decît a sa : este cazul substi-

tuirii Ca^{2+} prin Sc^{3+}, Y^{3+}. În aceste situații elementul urmă se încorporează cu o tărie mai mare în rețeaua cristalină comparativ cu cea a elementului major substituit. Cauza acestui fenomen denumit și „izomorfism dirijat“ sau „polar“ este legată de necesitatea de creștere a energiei rețelei cristaline a mineralului deci a gradului de stabilitate.

— *admitere*: un element cu răspîndire redusă înlocuiește un element principal care prezintă o valență mai mare decît a sa: este cazul substituirii Mg^{2+} prin Li^{1+}. În aceste situații elementul urmă introduce o tărie de legătură inferioară la înglobarea sa în rețeaua cristalină, energia rețelei cristaline a mineralului scade și simultan se reduce și gradul de stabilitate al mineralului, el opunînd o rezistență scăzută proceselor de transformare care se produc în scoarță.

Substituirile elementelor urmă în rețelele cristaline ca aspect al fenomenului de izomorfism produs în cristale ideale, adică cristale la care ionii ocupă poziții fixe, bine determinate. Ionii ce se substituie sînt repartizați în rețea după o dispoziție geometrică regulată.

Cristalele în care dispoziția ionilor este regulată cristalele respective sînt considerate „cristale ideale“. Spre deosebire de cristalele ideale așa cum s-a mai arătat în natură sînt prezente și așa-numitele „cristale reale“. definite prin prezența unor anomalii sau defecte determinate de fragmentarea rețelei, lipsa unor ioni din anumite noduri, prezența unor ioni suplimentari în ochiurile rețelei etc.

În natură practic nu sînt întîlnite cristale ideale ci de regulă cristale reale cu un grad mai mult sau mai puțin avansat de ordonare a rețelei. La temperaturi superioare vibrațiile particulelor componente determină abateri de la pozițiile fixe considerate noduri ale rețelelor. Temperaturile mai mari, apropiate temperaturilor de topire, permit salturi ale particulelor din noduri, cu crearea de locuri vacante în aceste poziții și plasarea lor în ochiurile rețelei; aceste locuri putînd fi ocupate prin alte elemente străine de regulă din cele cu frecvență redusă în scoarță. Reținerea acestor elemente se realizează prin fenomene de suprafață ca — absorbția, ele apărînd pe plante de discontinuități, interfețe, goluri, etc.

Atît izomorfismul cît și defectele structurale sînt fenomene cu ajutorul cărora se pot explica prezența unor elemente străine în rețelele mineralelor cu chimism variabil. În cercetările moderne aceste fenomene sînt considerate ca fenomene care se completează reciproc.

1.3. EXEMPLE DE IZOMORFISM

Exemple la care se produce fenomenul de izomorfism

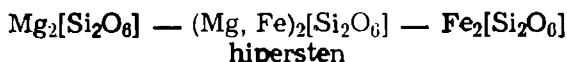
Serii de minerale cu substituiri izovalente

— *forsterit* — *fayalit*



$Mg_2[SiO_4]$ — $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$ — $Fe_2[SiO_4]$
olivină

— *enstatit* — *ferosilit*



$Mg_2[Si_2O_6]$ — $(Mg, Fe)_2[Si_2O_6]$ — $Fe_2[Si_2O_6]$
hipersten

— *diopsid* — *hedenbergit*

$Ca\ Mg[Si_2O_6]$ — $Ca(Mg, Fe)[Si_2O_6]$ ⇄ $Ca(Fe, Mg[Si_2O_6]$ — $Ca\ Fe[Si_2O_6]$
salit ferosalit

— ***kupferit*** — ***grünerit***

$Mg_7[Si_4O_{11}]_2 \cdot (OH)_2$ (ipotetic) — $(Mg, Fe)_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ — $Fe_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$
cummingtonit

— ***tremolit*** — ***feroactinot***

$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ — $Ca(Mg, Fe)_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ — $Ca_2Fe_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$
actinot

— ***edenit*** — ***feroedenit***

$NaCa_2Mg_5[Si_7Al)O_{22}](OH, F)$ — $NaCa_2(Mg, Fe)_5[(Si_7Al)O_{22}](OH, F)$ —
— $Na\ Ca_2F_5^{2+}[(AlSi_7)O_{22}](OH, F)$

Serii de minerale cu substituiri heterovalente

$NaFe^{3+}[Si_2O_6]$ egirin ↘ $(Ca, Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+}, Al\ Ti)_2[(Si,Al)_2O_6]$ augit ↙

$Na^{1+}\ Fe^{3+}$ ⇄ $Ca^{2+} + (Mg^{2+}$ ⇄ $Fe^{2+})$
egirin — augit

$(Mg, Fe^{2+})_7[Si_8O_{22}](OH, F)_2$
antofilit

$(Mg, Fe^{2+})_{5-6}Al_{2-1}[Si_6(Al, Si)_2O_{22}]\ (OH, F)_2$
gedrit

$(Mg^{2+}$ ⇄ $Fe^{2+}) + Si^{4+}$ ⇄ $2Al^{3+}$

$Na[AlSi_3O_8]$ — $Ca[Si_2Al_2O_8]$
albit anortit

$Na^+ + Si^{4+}$ ⇄ $Ca^{2+} + Al^{3+}$

$Na_2Ca[Si_4Al_4O_{16}]$ plagioclaz

$K[AlSi_3O_8]$ — $Ba[Si_2Al_2O_8]$
ortoză celsian

$K^+ + Si^{4+}$ ⇄ $Ba^{2+} + Al^{3+}$

$BaK[Al_4Si_4O_{16}]$ — hyalofan

Exemplul clasic da izomorfism heterovalent îl reprezintă totuşi seria feldspaţilor plagioclazi, în care cei doi termeni extremi albit şi anortit, formează o serie izomorfă continuă prin înlocuirea cationilor Na^+ şi Ca^{2+} pe de o parte şi Si^{4+} şi Al^{3+} pe de altă parte. În primul caz cationii care se substituie apar în coordonare 8, iar în cazul al doilea coordonarea este 4.

Tot la substituirile heterovalente sînt luate în discuţie şi înlocuirile dintre grupuri complexe cu sarcini diferite.

$[SiO_4]^{4-}$ ⇄ $[AlO_4]^{5-}$; $[PO_4]^{3-}$ ⇄ $[SO_4]^{2-}$; $[SiO_4]^{4-}$ ⇄ $[PO_4]^{3-}$;

2. POLIMORFISMUL

2.1. NOŢIUNI FUNDAMENTALE

Prin polimorfism se înţelege posibilitatea existenţei unui compus mineral (sau element) în structuri reticulare diferite, caracterizate prin proprietăţi fizice distincte. Polimorfismul este o expresie a faptului că structura cristalelor nu este determinată în mod exclusiv de constituenţii chimici ci de modul de aranjare în reţea a ionilor (atomilor). Acest fapt poate fi bine observat la carbon. În modificaţia carbonului — cunoscută sub numele de diamant (fig. nr. 78 a, b) — fiecare atom de carbon este legat de alţi patru atomi de carbon prin legături homeopolare în coordonare tetraedrică. Este o reţea afînată în care atomii de C ocupă doar 34% din spaţiul disponibil, faţă de 74%, în reţelele compacte de sfere egale. Distanţa între doi atomi de carbon în reţeaua diamantului este 1,54 A°, distanţă normală între atomii C—C hibrizaţi, sp^3, şi uniţi prin o legătură σ. Cristalul putînd fi considerat în ansamblu ca o moleculă uriaşă. Duritatea ridicată a diamantului este datorită naturii covalente a legăturilor între atomii cristalului şi energiei de legătură mare dintre ei. Cea de a doua modificaţie — grafitul, arată în structura sa cristalină planuri paralele de atomi de carbon, unde atomii ocupă colţurile

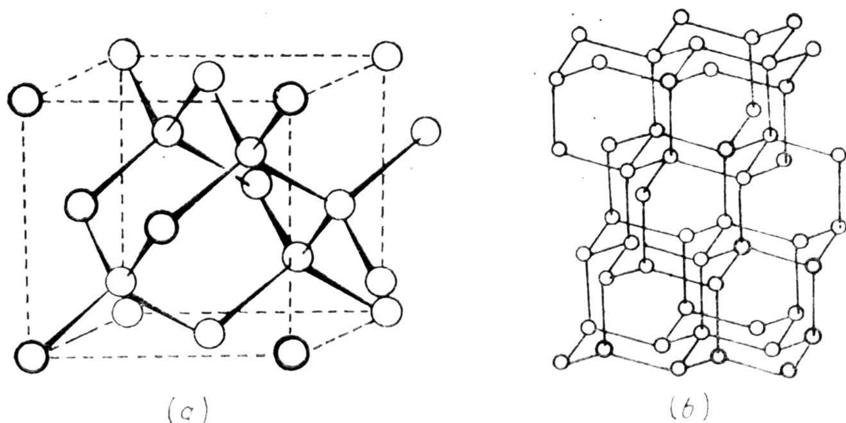


Fig. 78. Reţeaua diamantului : a) direct ; b) lateral.

unor hexagoane (fig. 79) regulate cu latura de 1,415 A°. Fiecare atom are trei atomi vecini, iar legăturile dintre atomi formează unghiuri de 120°. Asemenea aranjare plană, indică o hibridizare, sp^2, a carbonului. Această structură explică buna conductibilitate a electricităţii paralel cu planurile de atomi. Structura grafitului mai explică culoarea închisă, buna conductibilitate termică, clivajul perfect orientat paralel cu planurile de atomi legaţi prin legături slabe de tip Van der Waals, precum şi uşurinţa de a intercala atomii străini între straturile de atomi.

Ca şi în cazul izomorfismului, pe măsura extinderii observaţiilor s-a conturat concluzia că în lumea mineralelor polimorfismul nu reprezintă

o stare de excepţie ci mai degrabă o regulă ; cele mai multe combinaţii chimice putînd să existe în doi sau mai mulţi polimorfi. Cu toate că fenomenul de polimorfism a fost observat şi descris de peste un secol şi jumătate [1], pînă în momentul de faţă nu s-au putut furniza explicaţii

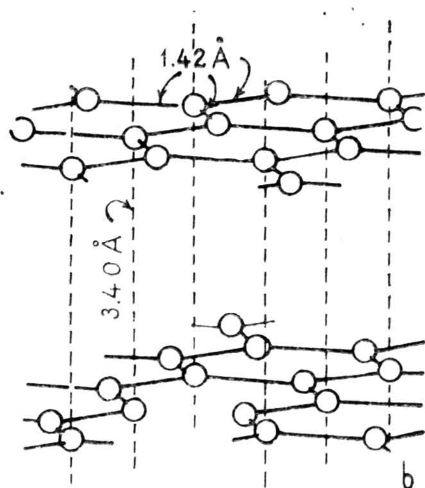


Fig. 79. Reţeaua grafitului.

perfect satisfăcătoare asupra tuturor situaţiilor cunoscute şi în special asupra mecanismului fenomenului, relaţiilor dintre condiţiile termodinamice şi structura reticulară creată, sau a concordanţei dintre proprietăţile fizice şi aranjamentul ionilor, relaţii care nu apar totdeauna cu aceiaşi claritate ca în exemplul prezentat mai sus.

În prezentarea fenomenului de polimorfism vom încerca să atacăm acest fenomen prin prisma cercetărilor recente asupra structurii.

Noţiunea de polimorfism nu diferă esenţial de noţiunea de alotropie (elemente care apar în două sau mai multe forme sau structuri moleculare sau cristaline diferite) utilizată în special pentru elementele metalice dar care nu presupune necesitatea existenţei stării cristalizate, sau a

---

[1] Klaproth (1788) sesizînd că în natură $CaCO_3$ cristalizează sub forme romboedrice — calcit şi rombice — aragonit, interpretează fenomenul prin prisma teoriei moleculei integrante a lui Haüy, considerînd apariţia unor forme cristalografice diferite — la aragonit, ca fiind rezultatul prezenţei unor conţinuturi reduse de stronţiu în constituţia acestuia. Mitscherlich (1821) studiind cristalele artificiale de fosfat acid de sodiu hidratat $NaH_2PO_4H_2O$ a constatat că acestea prezentau forme deosebite, de asemenea urmărind cristalizarea sulfului din topitură a remarcat că sulful apărut din propria sa topitură este de tip monoclinic în timp ce cristalele de sulf obţinute în mod natural au o simetrie rombică. El denumeşte fenomenul observat polimorfism. Walleront (1904) a studiat originea polimorfismului. Tamman (1903) a cercetat influenţa presiunii şi temperaturii asupra stării substanţelor care conduc la stări polimorfe . Goldschmidt (1926) a arătat că influenţa temperaturii asupra gradului de polarizaţie a ionilor în timpul procesului de cristalizare constituie principalul factor al schimbării aranjamentului ionilor în reţea şi deci la obţinerea de structuri diferite pentru aceeaşi substanţă chimică. Burger (1936) propune ca explicaţie pentru transformările polimorfe o teorie cinetică care reiese din relaţia simetria structurii şi simetria ionilor supuşi la agitaţie termică.

unor deosebiri în proprietățile cristalografice, condiții pe care polimorfismul le implică în mod restrictiv.

Polimorfismul se distinge sensibil de noțiunea de izomerie (două substanțe care au aceeași formulă moleculară dar formule de simetrie structurale diferite). După G. Friedel (1964), din punctul de vedere chimic sînt numite izomere două corpuri care au compoziții chimice identice dar care au proprietăți fizice și reacții chimice diferite. Aceste corpuri dacă sînt cristalizate și ulterior trecute în stare fluidă (amorfă) fie prin dizolvare fie prin topire, continuă să se comporte diferit. Aceste două substanțe din punct de vedere al fizicianului și al chimistului nu au comun decît compoziția chimică. În schimb, în cazul în care două substanțe în stare cristalină cu aceeași compoziție chimică și cu unele proprietăți fizice diferite indică în continuare proprietăți fizice diferite și după ce au suferit transformări de trecere în stare fluidă (amorfă) acestea sînt considerate ca două faze fizice ale aceleiași substanțe chimice reprezentînd ceea ce cunoaștem sub numele de polimorfism.

În cazul unor minerale pentru o anumită combinație chimică pot să existe un număr de polimorfi — dimorfism (2 termeni), trimorfism (trei termeni) etc. În general acești polimorfi sînt considerați specii minerale de sine stătătoare și primesc nume proprii. Există limite ale numărului de polimorfi care pot coexista la anumite presiuni și temperaturi. Pentru o anumită temperatură și presiune de regulă există un polimorf care este stabil, iar toți ceilalți metastabili.

Termenul general consacrat pentru polimorfi este „modificație", sau „fază" in acest din urmă caz este sinonim cu cel atribuit și stării gazoase sau lichide a unui element sau compus chimic. Trecerea de la o fază la alta este numită „shimbare de fază", sau „transformare de fază", iar sistemul stabilit între fază și variațiile de temperatură respectiv presiune reprezintă o diagramă de fază (fig. nr. 80).

Temperatura le care au loc transformările de fază sub o presiune externă bine determinată, se numește punct de transformare. Modificațiile sau fazele polimorfe se notează cu literele alfabetului grecesc α, β, γ, etc, de regulă pentru cei mai mulți cercetători în ordinea succesiunii temperaturilor de transformare de la valori ridicate spre valori mai scăzute *. În toate cazurile trecerea formei instabile în forma stabilă are loc cu degajare de căldură, iar trecera formei stabile în formă instabilă se produce cu absorbția unei cantități egale de căldură (căldura latentă de transformare polimorfă $\beta \leftrightarrows \alpha + Q_t$).

Căldurile de transformare sînt constante, cunoscute pentru diferitele substanțe minerale. De ex. pentru sulf căldura de transformare este de 0,087 kcal/atom gram.

---

* La metale (formele alotrope) notația se face invers $\alpha \rightarrow$ pentru modificațiile de temperatură joasă celelalte litere pentru temperaturile înalte.

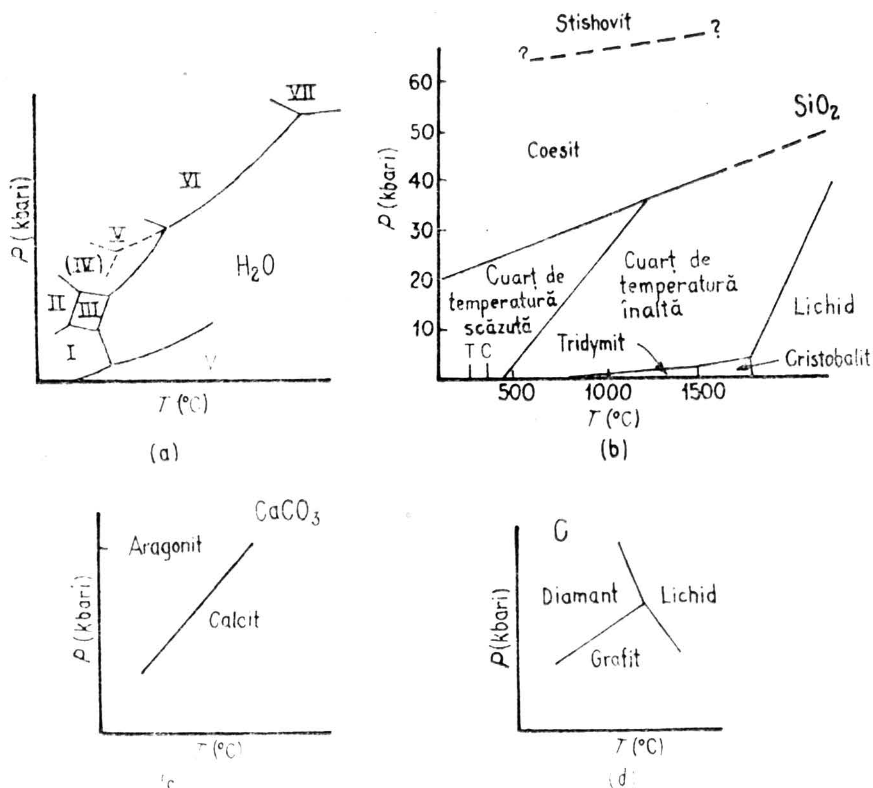


Fig. 80. Diagrame de faze : a) H_2O ; b) SiO_2 ; c) $CaCO_3$; d) C.

2.2. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ TRANSFORMĂRILE POLIMORFE

La cristalizarea unei substanțe ia naștere întîi forma cea mai puțin stabilă. La variații ale temperaturii între formele polimorfe se pot stabili două moduri de transformări.

— a) transformări *monotrope* cînd forma cristalelor instabilă trece ireversibil în forma stabilă — transformarea fiind posibilă într-un singur sens.

— b) transformări *enantiotrope* cînd fiecare formă este stabilă într-un anumit domeniu de temperatură propriu formei, deci de tip reversibil, transformarea realizîndu-se în ambele sensuri.

Presiunea de asemenea are un rol în realizarea unei anumite forme polimorfe. Cînd unele substanțe cum este cazul RbCl, RbBr, RbI, cristalizează la presiune normală, cristalizarea se produce în rețeaua de tip NaCl, ca în situația în care cristalizarea se realizează sub presiune de 5.000 kg/cm^2 ele să îmbrace stări cristaline aparținînd unei rețele de tip CsCl.

La cristalizarea unei soluţii cu HgS, se poate forma sulfura de mercur în două forme cristaline dintre care cea mai stabilă este cinabru (de culoare roşie) iar cea de a doua care ia naştere dintr-un mediu acid, mai puţin stabilă, metacinabaritul (de culoare neagră) şi care trece lent în cinabru.

Din soluţii hidrotermale bogate în sulf, se pot forma la presiuni şi temperaturi diferite sulfura de fier — sub forma mineralelor, pirită sau marcasită, reacţia fiind ireversibilă.

Bioxidul de siliciu, este mult răspîndit în natură în trei forme cristaline polimorfe, precum şi în diferite forme amorfe sau microcristaline. Cele trei forme cristaline cuarţ, tridimit, cristobalit se transformă extrem de greu una în alta : fiecare din cele trei forme există în două modificaţii uşor interconvertibile una stabilă la temperatură joasă alta la temperatură mai ridicată.

Dacă transformările dintre cuarţ, tridimit şi cristobalit nu reuşesc decît greu, dimpotrivă la toate cele trei forme cristaline ale SiO_2 transformările $\alpha \rightleftarrows \beta$, se fac extrem de uşor şi brusc, la atingerea temperaturilor de transformare.

În acord cu principiile termodinamicii, toate procesele naturale anorganice decurg spontan spre acea stare care oferă sistemului o stabilitate maximă în condiţiile date ; în condiţii izoterme, procesele spontane se desfăşoară în sensul micşorării energiei libere a sistemului *.

Noţiunea de energie permite formularea aşa numitei „forţe motrice“, a procesului de formare a mineralului, adică tendinţa internă a sistemului în virtutea căruia acesta trece de la o stare la alta. Forţa motrică poate fi echivalată cu energia liberă a sistemului cînd acesta trece de la o stare iniţială cu G_1 şi (F_1) la starea finală cu G_2 şi (F_2). Mărimea energiei libere este diferenţa energiilor respectiv :

$$\Delta G = G_2 - G_1 \text{ sau}$$
$$\Delta F = F_2 - F_1$$

Energia liberă, apare astfel ca un criteriu de bază pentru a defini stările stabile, metastabile şi stările de dezechilibru. Se consideră două stări (1) şi (2) a unei aceleiaşi substanţe chimice care se deosebesc între ele prin structura lor internă (exemplu $CaCO_3$, în modificaţiile, calcit şi aragonit). Aceste stări calcit şi aragonit în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură prezintă energii libere diferite G_2 este mai mic decît G_1, deci starea (2) este mai stabilă decît starea (1) care devine stare metastabilă. În general stările cu energii libere mari au tendinţa de a trece de la sine în stări cu energii libere mai mici. În unele cazuri vitezele de trecere de la o stare spre alta sînt foarte mici sau uneori chiar nule fapt care explică conservarea acestora în timpul geologic. Există şi situaţii speciale cînd energiile libere ($G_2 = G_1$) ale stărilor (1) şi (2) sînt egale, sub-

---

* Se iau în considerare două funcţii de stare denumite energii libere : energia liberă a lui Helmholtz notată cu F şi energia liberă a lui Gibbs notată cu G. Dacă sistemul se găseşte în condiţii izoterme şi izocore (V = const., T = const.) sensul formării mineralului este spre micşorarea energiei libere F, iar dacă sistemul este izoterm şi izobar (T = const., P = const.) sensul este spre micşorarea lui G.

stanțele în acest caz sînt la fel de stabile, cele două stări se află în echilibru, deci pentru $\Delta G = 0$, forța motrice a sistemului este nulă. În aceste situații la cele mai mici variații ale condițiilor mediului urmează spontan modificări în sensul creșteri relative a energiei libere a uneia din stări și deci perturbarea echilibrului sistemului. Stabilitatea acestora este apreciată numai în raport cu condițiile mediului (P, T). În cazul exemplului dat calcit și aragonit, în condițiile unor presiuni și temperaturi normale calcitul este mai stabil decît aragonitul deoarece el prezintă energia liberă cea mai mică pentru aceste condiții. În condiții inverse, a unor presiuni ridicate raporturile se inversează aragonitul devenind starea stabilă.

Realizarea condițiilor de instabilitate într-un sistem este urmarea schimbării condițiilor externe din mediu ; transformările polimorfe putînd fi privite ca un proces de adaptare a sistemului mineral la condițiile impuse de mediu.

Sensul adaptării este dat de „principiul moderației" a lui Le Châtelier. Astfel cînd echilibru este modificat prin scăderea temperaturii la presiune constantă în sistem se vor declanșa procese exoterme (reacții în care se degajă căldura) deci reacții care tind să se opună factorului perturbant (cel care produce răcirea sistemului) și invers la creșterea temperaturii sub presiune constată se declanșează procese endoterme (reacții în care se absoarbe căldura) pentru a opune acțiune contrară factorului care produce încălzirea sistemului.

În cazurile în care dezechilibrul este datorat, unor modificări ale presiunii la temperaturi constante, transformările din sistem sînt însoțite de variații ale volumului sistemului și anume dacă există o scădere a presiuni se produce o creștere a volumului sau la o creștere a presiunii volumul sistemului se micșorează.

Sistemul perturbat din starea sa de echilibru tinde să-și realizeze configurația care să-i asigure energia liberă cea mai mică pentru noile condiții.

În ultimile decenii au putut fi efectuate observații directe asupra transformărilor polimorfe prin utilizarea unor metode rafinate de analiză în special prin atașarea unor măsuțe de temperatură sau camere de presiune la microscoapele polarizante, la aparatele de difracție RX și foarte recent la microscoapele electronice.

Transformările de fază (modificațiile) au putut fi astfel clasificate după viteza cu care se produc în două mari categorii *rapide* și *lente*.

După Frye (1974) o transformare este rapidă atunci cînd faza existentă la temperatură ridicată sau la presiune înaltă se invertește (în condițiile de laborator) în forma stabilă, prea repede pentru a mai putea fi studiată prin alte metode în afara celor dinamice ; și este lentă *, în cazul cînd faza de presiune înaltă și temperatură ridicată, poate fi păstrată în condiții de laborator un timp îndelungat și deci cercetată în detaliu.

---

* Aceste faze mai sînt numite și faze încetinite sau înăbușite „quenihable", în limba engleză.

Fazele care se învertesc rapid nu se găsesc la suprafața pămîntului ca minerale, dar cunoașterea lor este semnificativă pentru studiul părții inferioare a crustei și a mantalei superioare.

Există trei tipuri principale de transformare în categoria transformărilor rapide : dilatațională, deplasativă și astructurală.

Exemplu de transformare dilatațională întîlnim la NaCl care la presiuni normale cristalizează în rețea cubică centrată pe fețe cu număr de coordonare 6, în timp ce la presiuni mari cristalizează în rețeaua tip CsCl cub centrat intern cu număr de coordonare 8.

Ca transformare deplasativă putem prezenta cazul transformării α-cuarțului în β-cuarț. Transformarea polimorfă în acest caz constă în modificația structurii cristaline prin deplasarea unor planuri de atomi în raport cu altele, sau prin realizarea unor mișcări de vibrație in jurul pozițiilor de echilibru în rețea ; unii dintre ionii din rețea, se rotesc liber, în timp ce alții aparținînd poliedrului nu se schimbă. În exemplu dat, ionul de siliciu rămîne în coordonare tetraedrică dar unghiurile dintre tetraedri se schimbă. Interesant la această transformare este faptul că deși ea nu intră în categoria celor „înăbușite", deseori anumite cristale de cuarț apar numai în forma structurală specifică temperaturilor ridicate (β-cuarț) este o situație caracteristică pentru unele roci vulcanice. În acest caz explicația este prezentată în legătură cu faptul că la variațiile de temperatură cristalul a revenit la tipul structural aparținînd temperaturilor joase (α-cuarț) dar fețele cristalului după transformare își păstrează încă formele cristalografice specifice formei β.

Ca exemplu de transformare astructurală este punctul Curie, întîlnit la unele minerale feromagnetice. Astfel în studiile asupra paleomagnetismului, convectorul magnetic al acestor minerale este imprimat numai după ce acestea s-au răcit sub punctul Curie și dispare din nou la reîncălzirea mineralelor.

În categoria transformărilor lente există de asemenea trei tipuri de transformări : politipism, transformări reconstructive și ordine-dezordine. Politipismul va fi tratat separat așa încît în continuare ne vom referi la celelalte două aspecte.

Într-o transformare reconstructivă unele din legăturile chimice sînt distruse și refăcute. Această categorie de transformare este apoi subîmpărțită după cum apar sau nu schimbări în coordonarea primară sau secundară a cationului.

Inversiunea calcit-aragonit este o transformare reconstructivă deoarece implică modificarea coordonării inițiale, numărul de coordonare a O^{2-} față de Ca^{2+} schimbîndu-se de la 6 la 9.

O altă transformare de acest gen este inversiunea de la cuarț (cu număr de coordonare 4 pentru Si la stishovit (cu număr de coordonare 6) ; acesta din urmă avînd structura caracteristică rutilului.

Transformări reconstructive implicînd schimbări în coordonarea secundară (derivată) sînt tipice pentru modificațiile silicei : cuarț, tridimit, cristobalit. Diferențele dintre aceste structuri derivă din modul în care se conexează tetraedrii de SiO_4. În cristalul de cuarț tetraedrii

alcătuiesc spirale în așa fel încît de-a-lungul axei principale de simetrie se întîlnesc după o anumită perioadă, atomi de Si și O în poziții identice (fig. nr. 81). În cuarțul levogir spiralele sînt răsucite spre stînga, în cuarțul dextrogir, spre dreapta.

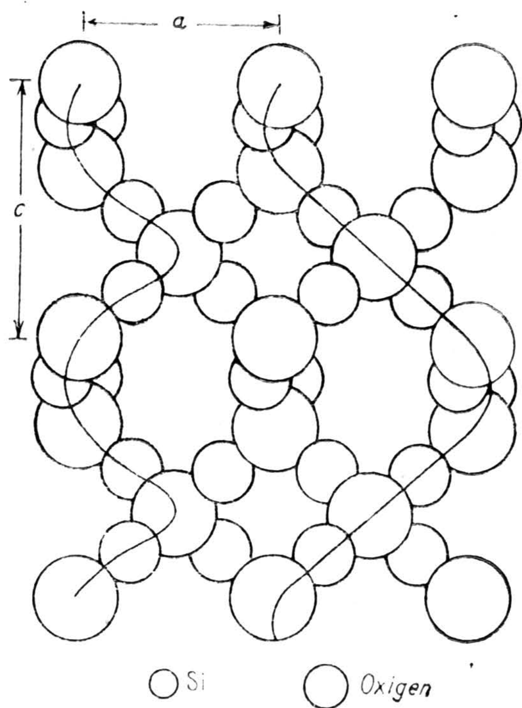


Fig. 81. Cuarțul proiectat pe ($11\bar{2}0$) arată spiralele 3_2 și 6_2 ale Si-O-Si-O (după Gibbs, 1926).

Structurile β- tridimitului și β cristobalitului se deosebesc (fig. nr. 82 și fig. nr. 83) una de alta în mod similar ca și cele două forme ale ZnS, respectiv forma wurtzitului de a blendei.

Transformarea ordine-dezordine, apare la cristale la care doi ioni diferiți pot ocupa aceleași poziții structurale. Această situație este întîlnită la unele minerale silicatate unde ionul de Al^{3+} înlocuiește în grupul anionic ionii de Si^{4+} în coordonarea tetraedrică. La temperaturi ridicate structura compusului este dezordonată iar amplasarea ionilor de Al^{3+} care substituie ionii de Si^{4+} este absolut întîmplătoare iar raporul Si Al se realizează statistic, în timp ce la temperaturi scăzute structura să fie ordonată, iar pozițiile tetraedrice apar într-o anumită distribuție una din pozițiile tetraedrice fiind ocupată numai prin ioni de Al^{3+}, iar celelalte numai prin ioni de Si^{4+}. La mineralele caracterizate prin aceste tipuri de structuri ordine-dezordine, au fost evidențiate toate tranzițiile de la complet ordonat la complet dezordonat (ex. sanidina, ortoza microclinul).

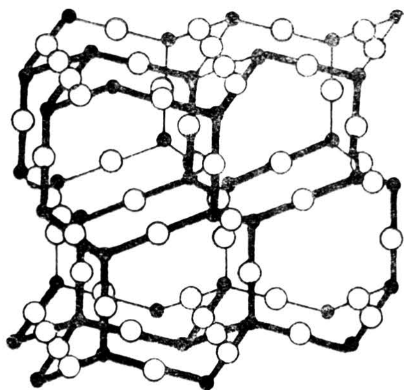


Fig. 82. Rețeaua β tridimitului.

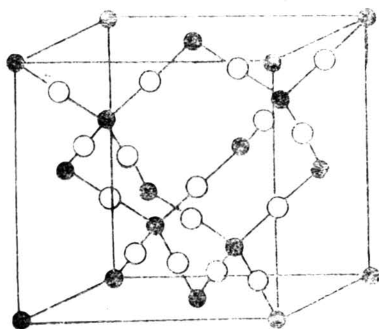


Fig. 83. Rețeaua β cristobalitului.

2.3. EXEMPLE DE POLIMORFISM

Între modificațiile polimorfe ale aceleiași substanțe chimice uneori pot apărea, în ceea ce privește variația proprietăților lor, fizice, atît deosebiri foarte mici, greu de observat, cît și deosebiri foarte mari.

Carbonul

Cele două modificații ale carbonului sînt diamantul și grafitul. Între aceste modificații există deosebiri mari atît în ceea ce privește proprietățile fizice cît și natura structurii lor. S-a arătat că diamantul cristalizează în sistemul cubic (octaedre regulate mai rar tetraedre) este incolor și transparent, densitatea este 3,51 g/cm^3, indicele de refracție neobișnuit de mare (n = 2.407 pentru lumina roșie și 2,465 pentru cea violetă). Diamantul este rău conducător de căldură și electricitate, este una dintre cele mai dure substanțe cunoscute și din această cauză de neînlocuit pentru fabricarea de scule destinate tăierii găuririi sau lustruirii materialelor foarte dure. Structura cristalină a fost descrisă anterior, întreg cristalul constituind de fapt o singură moleculă. Această structură este responsabilă de toate proprietățile acestei substanțe. Temperatura înaltă de vaporizare aproape 4000 °C, lipsa unei faze lichide și căldura mare de vaporizare egală cu căldura de atomizare (171,77 Kcal/mol) se explică prin aceea că la trecerea din starea cristalină în starea de vapori trebuie rupte covalențe. Proprietățile optice sînt de asemenea în concordanță cu structura sa cristalină. Transparența totală (lipsa de absorbție) față de lumina vizibilă și ultravioletă pînă la 1500 Å sau mai jos dovedește că electronii legăturilor C—C din diamant nu pot fi excitați de frecvențele acestor radiații electromagnetice. Diamantul este mai puțin reactiv decît grafitul, nu se aprinde în oxigenul molecular decît pe la 800 °C. Diamantul este forma alotropică instabilă, iar grafitul este cea stabilă. Prin încălzire inde-

lungată la 1500°C în absența oxigenului, diamantul se transformă în grafit. Căldura de transformare polimorfă este de 0,2 Kcal/mol (la 25°C și 1 atm).

Grafitul în natură se întîlnește mai rar decît diamantul. Acesta se prezintă sub formă de plăci sau prisme plate cu baza hexagonală, clivează ușor paralel cu baza. Forma obișnuită a grafitului este aceea a unei mase pămîntoase sau stratificate, opac cenușie, cu luciu metalic, grasă la pipăit. Punctul de topire foarte înalt (≃3850 °C) nu este determinat cu precizie deoarece ambele modificații sublimează la presiune normală fără a se topi. Densitatea este 2,26 g/cm³, foițele sînt flexibile, este moale, nu reacționează cu acizii diluați nici cu bazele, se aprinde, la 700°C, este bun conducător de căldură și electricitate. Și structura grafitului a fost descrisă anterior, este o structură perfect plană, straturile plane sînt menținute prin forțe Van der Waals, în poziții paralele la distanțe de 3,354 A°. Fiecare atom de C dintr-un plan dat, coincid cu centrele unor hexagoane aparținînd la două plane vecine. Două plane cristalografice identice se găsesc la distanțe de 6,8A° perpendicular pe axa cristalografică „c" a cristalului. Această structură explică clivajul perfect duritate mică, proprietățile lubrefiante, precum și anizotropia grafitului, adică variația enormă a anumitor proprietăți cînd sînt măsurate paralel cu axa „c" a cristalului sau perpendicular pe ea.

Sulful

Sulful cristalizat prezintă două stări polimorfe anume sulful rombic (α — sulf*) stabil pînă la 95,5° și sulful monoclinic (β — sulf) stabil între 95,5°C și punctul de topire a sulfului (119,2°C). Transformarea dintre cele două forme este de tip enantiotrop. Moleculele sulfului atît rombic cît și monoclinic sînt compuse din opt atomi, ele au forma unor inele (fig. nr. 84) atomii fiind așezați în rețele cîte patru în două plane para-

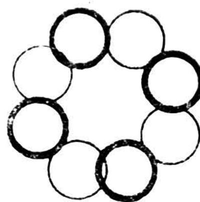


Fig. 84. Molecula S_8 a sulfului.

lele (fig. nr. 85). Distanțele interatomice sînt de 2,06 A° iar unghiurile de valență de 105°. Diagrama de fază a sulfului fiind reprezentată în fig. nr. 86.

---

* La elemente notația fazelor se face invers α pentru modificațiile de temperatură joasă celelalte litere pentru modificațiile de temperatură ridicată.

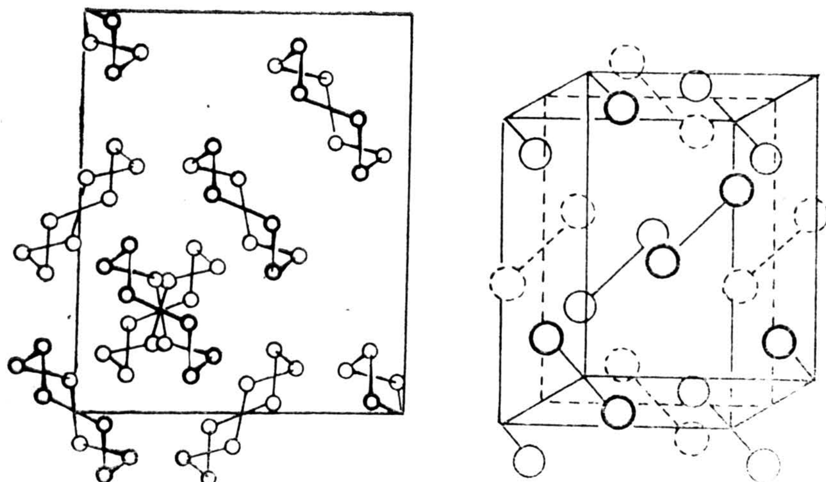


Fig. 85. Rețeaua moleculelor S_8, a sulfului.

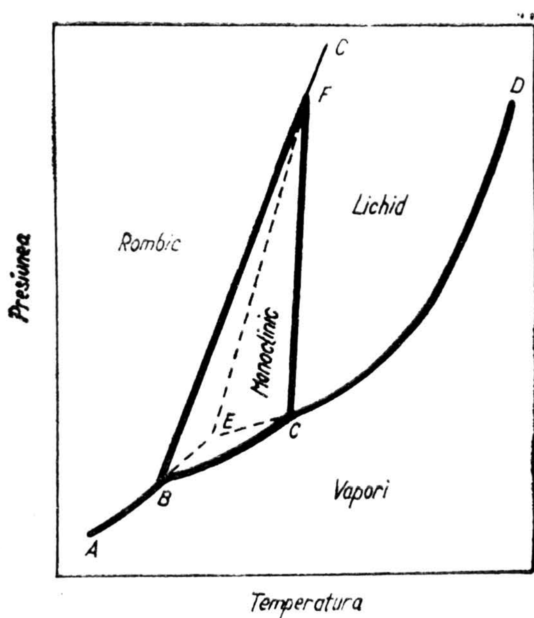


Fig. 86. Diagrama de fază a sulfului.

α — sulful cristalizează rombic, 2/m, 2/m, 2/m, cu habitusul tabular, sau bisfenoidal.

β — sulful cristalizează monoclinic 2/m, relația axială, fiind a:b:c: = 0,9958 :1 : 0,9998 · β = 95°.46' cu habitusul tabular sau alungit

	α — sulf	β — sulf
Sistemul	rombic	monoclinic
a_0	10,470	10,920
b_0	12,845	(001) (110)
c_0	24,37	10,980
clivajul	(101), (011), (110) imperfect	(001), (110) slab
H	1 1/2—2	1 1/2—2
G	2,00—2,10	1,982—1,958

Se cunoaște și modificația γ — sulf tot monoclincă 2/m cu habitus tabular, sau prisme scurte, cu duritate și densitate mai scăzute decît ale α — sulfului.

Bioxidul de titan TiO_2

Se prezintă în trei stări cristaline toate egal distribuite în natură.

Rutilul — cristalizează tetragonal 4/m, 2/m, 2/m, relația axială a:c = 1:0,6442, cu habitus prismatic. G = 4,2—4,3. Structura este caracterizată prin plane cu așezare compactă a ionilor care apar sub formă de coloane paralele cu axa principală de simetrie a cristalului. Fiecare ion de Ti este înconjurat cu șase ioni de oxigen (fig. nr. 87), care se dispun în vîrfurile unui octaedru aproape regulat, iar fiecare ion de oxigen este înconjurat de trei ioni de titan (ca un triunghi aproape echilateral). Acești octaedrii din structura cristalină suferă o alungire după direcția axului „c“ formînd coloane dreptunghiulare, ceea ce determină aspectul acicular sau bacilar al cristalelor și direcțiile planelor de clivaj paralele cu alungirea indivizilor cristalini. De asemenea fiecare octaedru de [TiO_6], are cîte două muchii comune cu doi octaedri vecini.

Anatasul — cristalizează tetragonal 4/m 2/m 2/m, relația axială a:c = 1:2,5133 habitusul cristalelor este piramidal G = 3,90. Structura cristalină la anatas este caracterizată prin cea mai compactă așezare cubică a ionilor de oxigen după axa cuaternară verticală. Numerele de coordonare sînt aceleași ca la rutil 6:3, însă formele geometrice ale coordonării sînt deformate. Aceasta este determinată de faptul că octaedrii de [TiO_6] se combină reciproc în așa fel încît au 4 muchii comune.

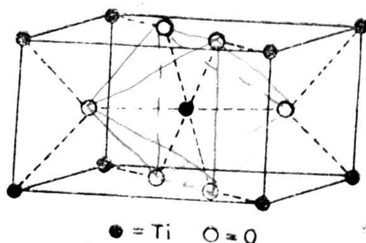


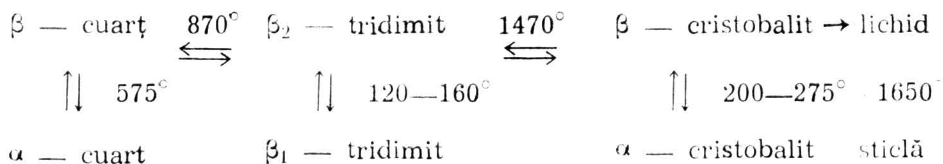
Fig. 87. Rețeaua rutilului (TiO_2) după Evans 1948.

Brookitul cristalizează rombic 2/m 2/m 2/m relația axială a:b:c: = 0,5941:1:0,5611, habitusul este lamelar, tabular. În structura cristalină așezarea ionilor de oxigen este după tipul așezării cubice compacte. Ionii de titan se află între straturile ionilor de oxigen înconjurați de ioni de oxigen formînd lanțuri duble de octaedrii în fiecare strat cu cea mai compactă așezare; spre deosebire de structura rutilului acești octaedrii au cîte trei muchii comune. În concordanță cu această structură este și aspectul turtit al cristalelor.

	Rutil	Anatas	Brookit
Sistemul de cristalizare	tetragonal	tetragonal	rombic
a_0	4,590	3,780	5,445
b_0	—	—	9,184
c_0	2,960	9,510	5,146
G	4,23—5,50	3,82—3,97	4,08—4,18
H	6—6 1/2	5 1/2—6	5 1/2—6

Bioxidul de siliciu SiO_2

Cristalizează în trei modificații polimorfe precum și în diferite forme amorfe sau microcristaline. Fiecare din cele trei forme există în două sau trei modificații.



Formele β stabile la temperaturi mai ridicate prezintă simetrii mai mari decît formele de temperatură mai scăzute.

α-cuarțul cristalizat în sistemul trigonal 3.2 stabil sub 575°C și la presiune de o atmosferă are habitusul bipiramidal ditrigonal.

β-cuarțul cristalizat în sistemul hexagonal 622 stabil peste 575°C relația axială a : c = 1 : 1,100

	α-cuarț	β-cuarț	$β_2$-tridimit	β-cristobalit
Sistemul	trigonal	hexagonal	ortorombic	tetragonal
a_0	5,010	4,913	9,880	4,970
b_0	—	—	17,100	—
c_0	5,470	5,405	16,300	6.920
G	—	2,65	2,27	2,33
H	—	7	7	6—7

α-tridimitul cristalizat în sistemul rombic 222 stabil sub 117°C cu habitusul în plăci pseudohexagonale unghiul dintre indivizii maclați ciclic este este 35° 18'.

β_1-tridimitul cristalizat în sistemul hexagonal cu $a_0 = 5{,}030$ și $c_0 = 8{,}220$ A⁰ stabil 117°—163°C iar β_2-tridimit între 870°—1470°C.

α-cristobalitul tetragonal (pseudorombic) relația axială a :c = 1:1,395 cristale pseudooctaedrice domeniul de stabilitate 200—275°C.

β-cristobalitul cristalizat cubic, cu $a_0 = 7{,}130$ A⁰ este stabil și în domeniul 200°C—275°C, dar are stabilitatea caracteristică între 1470°C—1713°C. Diagrama de stabilitate este reprodusă în figura nr. 88.

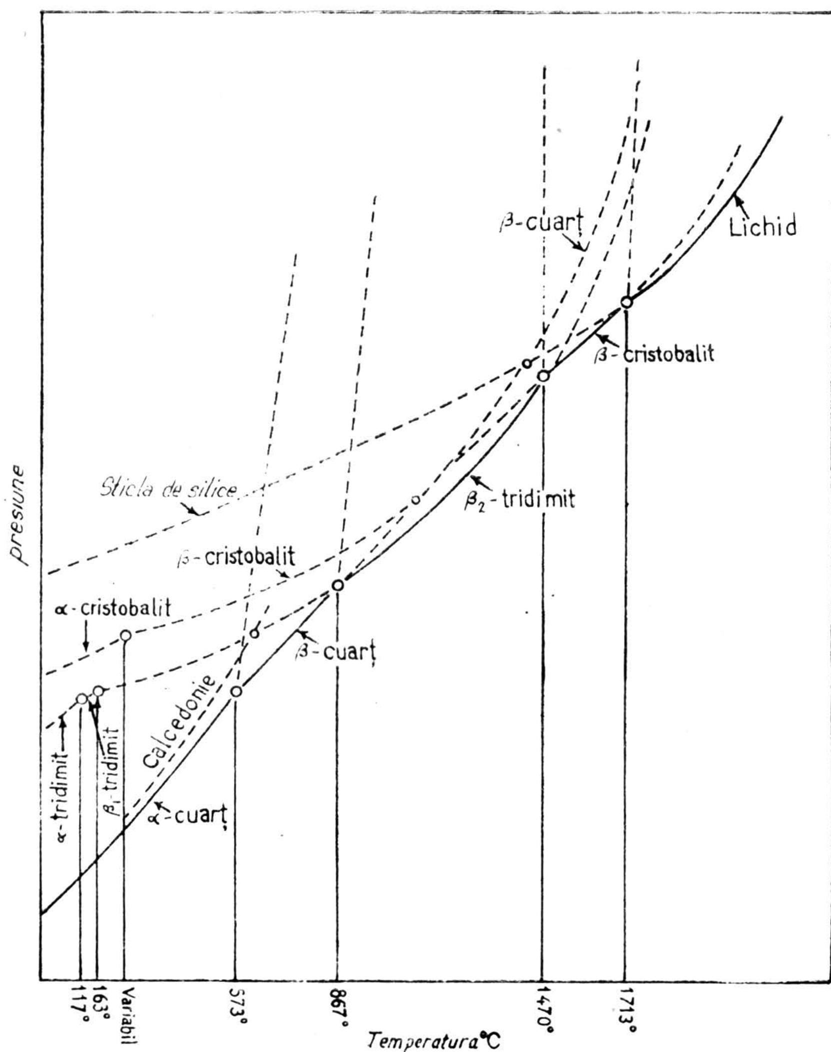


Fig. 88. Relațiile de stabilitate ale mineralelor SiO_2 (după Fenner, 1913).

Coesitul cristalizat în sistemul monoclinic cu $a_0 = 7,170$ $b_0 = 12.380$ și $c_0 = 7,170$ A°, este un mineral de presiune ridicată care se realizează la temperatură de 500°—800°C și 35.000 atmosfere (de regulă sintetic). Mineralul arată prezența tetraedrilor SiO_4 uneori orientați paralel cu (010), alteori paralel cu (001), G = 3,01.

În cristalele tuturor celor trei modificații cuarț, tridimit, cristobaliț, există o construcție din tetraedrii de SiO_4 cu 4 colțuri comune. Deosebirile dintre cele trei forme așa cum s-a mai arătat constau în modul cum sînt legați tetraedrii SiO_4 între ei. În cuarț tetraedrii SiO_4 alcătuiesc spirale (fig. nr. 89) aspectele structurale, β-cuarțului în proiecție pe fața (0001)

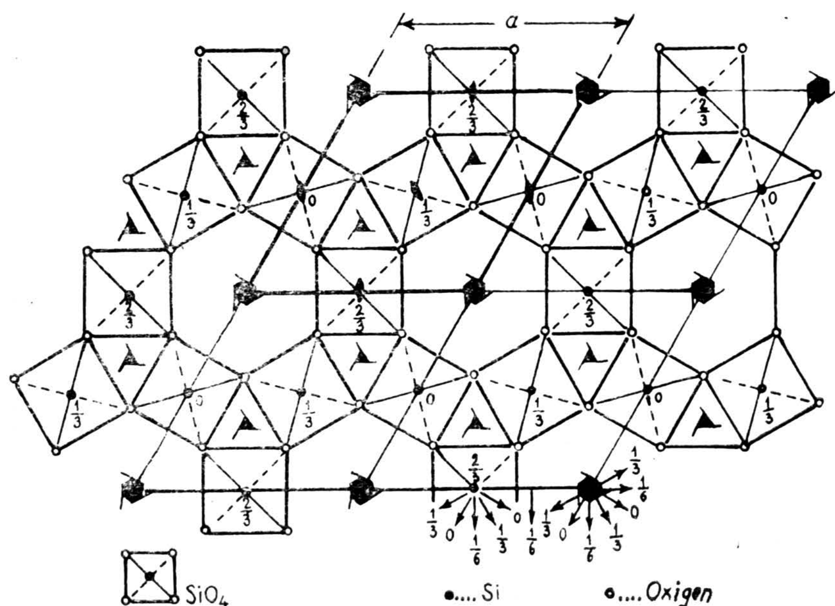


Fig. 89. Structura β-cuarțului proiectată pe (0001).

iar a α-cuarțului de asemenea în proiecție pe fața (0001) sînt redate în fig. nr. 90. Transformările β ⇄ α sînt enantiotrope, ele comportă mici modificații în structură fără distrugerea rețelei cristaline fără desfacerea legăturilor Si—O ci numai cu o deformare a lor în sensul indicat schematic exagerat (fig. nr. 90).

Transformarea cuarțului în tridimit și a acestuia în cristobalit se realizează mai dificil decît transformările α ⇄ β deoarece în cazul acestor modificații transformările sînt realizate prin desfacere și refacere a legă-

• Si   O Oxigen

Fig. 90. Structura α-cuarțului proiectată pe (0001) după Wei, 1935.

turii Si—O. Structurile β-tridimitului și a β-cristobalitului sînt redate în fig. nr. 91, iar structura α-cristobalitului în proiecție pe fața (001) în fig. nr. 92.

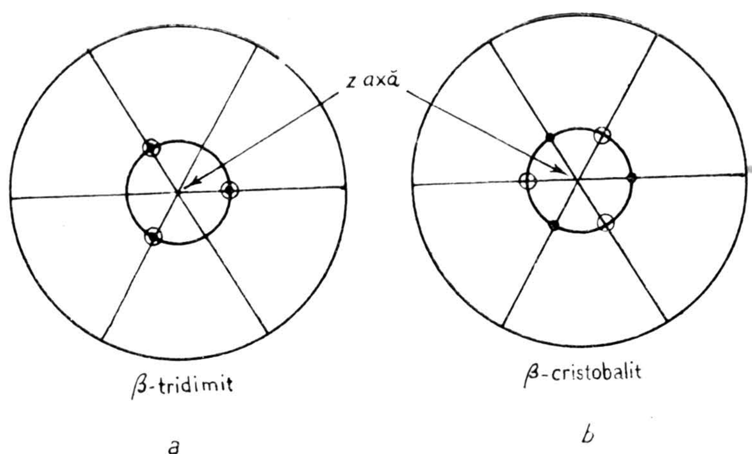


Fig. 91. Transformări ale β-tridimitului și β-cristobalitului. Polii reprezintă locurile celor 6 oxigeni bazali cu referire la cele două forme tetraedrice de așezare a oxigenilor.

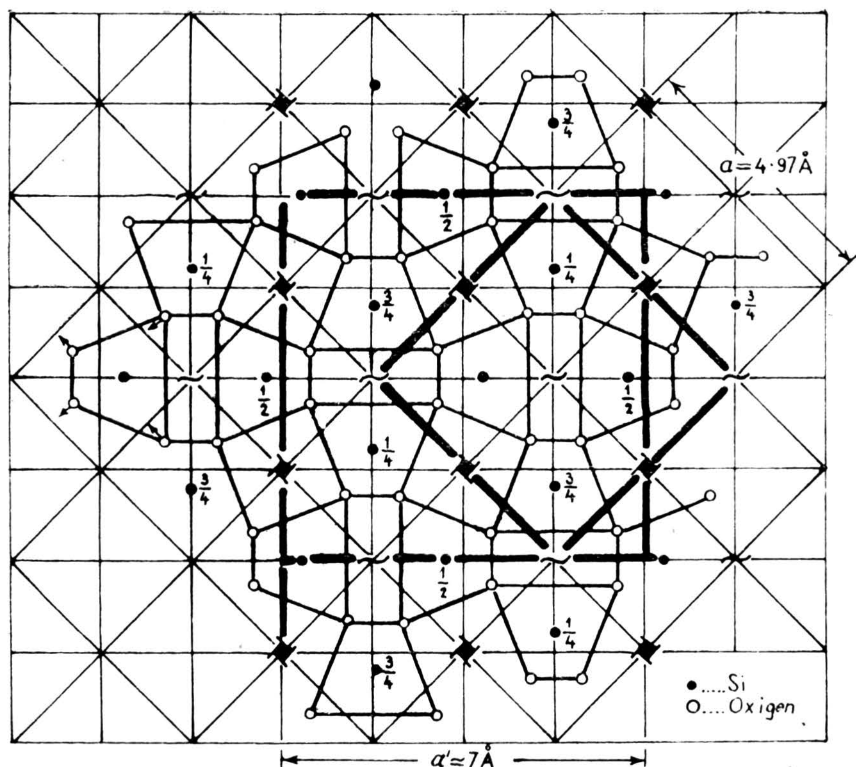


Fig. 92. Structura α-cristobalitului proiectată pe (001) arată celula unității tetragonale primitive (conturul gros) și celula tetragonală (pseudocubică) a feței centrale c.

Aceste transformări (a cuarțului în tridimit) se pot efectua mai ușor prin expunere un timp îndelungat a cuarțului la temperaturi ridicate mai mari de 1470°C, sau prin intervenția unor substanțe caracteristice-mineralizatori (halogenuri alcaline) realizîndu-se astfel o recristalizare rapidă. Transformarea inversă se produce doar prin o răcire lentă a topiturii (așa se explică prezența în unele roci magmatice a cuarțului sub forma cristalelor de tridimit). Prin o răcire rapidă la o temperatură în care legăturile Si—O devin inerte, tridimitul și cristobalitul se pot conserva indefinit în stare metastabilă, fără a se transforma în cuarț, singura formă stabilă sub 870°C. Rezultă că transformările între modificațiile cuarț—tridimit—cristobalit, necesită o mare energie de activare care să producă desfacerea și refacerea legăturii covalente.

Transformările $\alpha \rightleftarrows \beta$ se realizează spontan la atingerea temperaturii de transformare, în timpul încălzirii proprietățile fizice suferă variații lente și continuie pînă la punctul de transformare după care valorile

proprietăţilor fizice se modifică brusc. Dacă se continuă cu încălzirea, proprietăţile variază din nou continuu. Variaţia indicilor de refracţie şi a raportului c/a în funcţie de temperatură (fig. nr. 93 şi 94) arată această discontinuitate caracteristică variaţiilor proprietăţilor fizice.

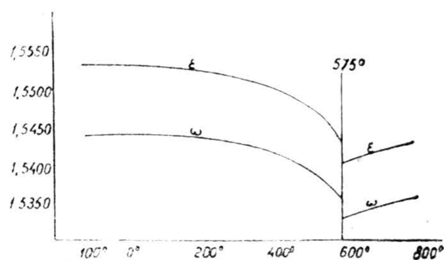


Fig. 93. Variaţia indicilor de refracţie la trecerea α-cuarţului în β-cuarţ, în funcţie de temperatură.

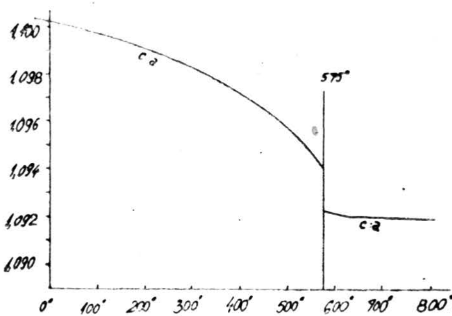


Fig. 94. Variaţia raportului c/a la transformarea α-cuarţului în β-cuarţ.

Carbonatul de calciu $CaCO_3$

Modificaţia calcit cristalizează în sistemul trigonal 32/m relaţia axială a : c = 1 : 0,8543 cu habitusul romboedric, celula elementară avînd forma unui romboedru (fig. nr. 95), care se apropie de structura cristalină a NaCl, cubul fiind presat de-a-lungul axei A^3, astfel încît unghiurile dintre feţe să devină egale cu 101° 55′ obţinîndu-se astfel reţeaua romboedrică cu feţe centrate prin ioni de Ca^{2+} care de fapt ocupă locurile caracteristice ionilor de Na^{1+}, în timp ce grupurile CO_3^{2-}, ocupă locurile ionilor de Cl^{1-}, Ionii CO_3^{2-}, au o structură plană, simetrică cu cele trei distanţe C—O egale între ele şi cu unghiuri între O—C—O de 120°.

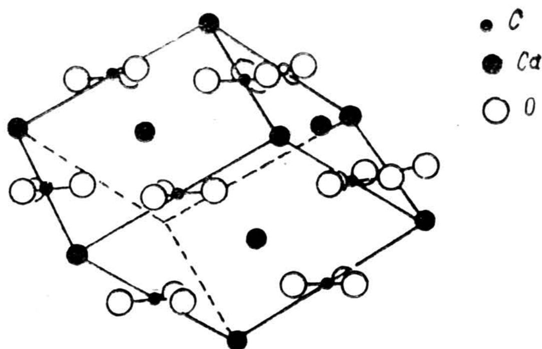


Fig. 95. Reţeaua $CaCO_3$ (calcit).

Modificația aragonit cristalizează în sistemul rombic 2/m 2/m 2/m, relația axială a : b : c = 0,623 : 1 : 0,720 cu habitusul prismatic, formă mai instabilă decît cea a calcitului (la temperatura și presiunea ordinară)). În structura cristalină ionii Ca^{2+} sînt așezați ca într-o rețea hexagonală deformată după axa principală, pozițiile lor determinînd straturi orientate paralel cu (001). Deosebirea principală dintre calcit și aragonit constă și din poziția pe care o prezintă grupul CO_3^{2-} ; la calcit ionii de calciu se află plasați aproape tangent față de grupul CO_3, în timp ce în aragonit unii ioni de calciu se plasează la o mică distanță și cu o rotire de cca 30° a CO_3 (fig. nr. 96 a și b). De asemenea în mod succesiv grupele CO_3 orientate după „c", arată dispoziția + și — față de această direcție (fig. nr. 97) în consecință simetria rombică pentru celula elementară.

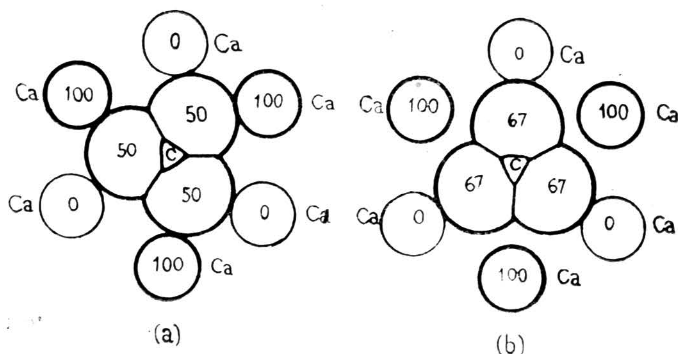


Fig. 96. Dispunerea grupelor CO_4^{2-} (a) în calcit și (b) în aragonit. Fiecare atom de oxigen este legat cu doi atomi de calcit în calcit și cu trei atomi de calciu în aragonit (după Bragg 1937).

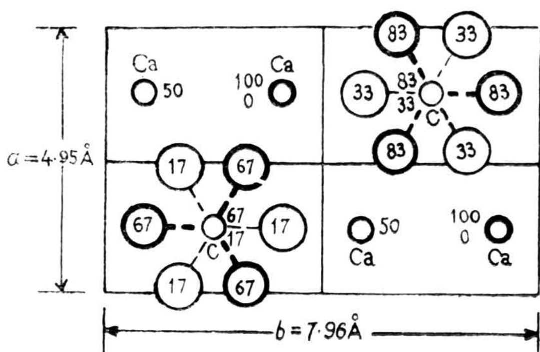


Fig. 97. Structura aragonitului proiectată pe (001) după Bragg, 1937.

Sistemul de cristalizare	Calcit trigonal	aragonit rombic
a_0	4.990	4.950
b_0	....	7,950
c_0	17,061	5,730
G	2,715—2,940	2,94—2,95
H	3	$3^1/_2$—4
$2V_\alpha$	....	18°—$18^1/_2$°
OAP	....	(100)
Clivajul	$(10\overline{1}1)$ perfect	(010) imperfect (110) slab

Silicatul de aluminiu

În natură se cunosc trei modificații, cu structuri ușor diferite rezultate din modul în care ionii de Al^{3+} sînt coordonați prin ionii de oxigen. La aceste forme $^1/_2$ din numărul total de sarcini sînt coordonate octaedric prin oxigenii așezați paralel cu axul „c", iar cealaltă jumătate la sillimanit (fig. nr. 98), în coordonare 4, la andaluzit (fig. nr. 99) în coordonare 5, iar la disten în coordonare 6 (fig. nr. 100). Diagrama de fază este redată în fig. nr. 101 cele trei modificații sînt egal stabile în condiții de temperatură și presiune obișnuite. Forma stabilă la temperaturi înalte este sillimanitul, de unde prezența lui în roci catazonale, andaluzitul fiind caracteristic temperaturilor de formare ale corneenelor iar distenul celor caracteristice șisturilor cristaline de tip mezozonal, formate în condiții de stress puternic.

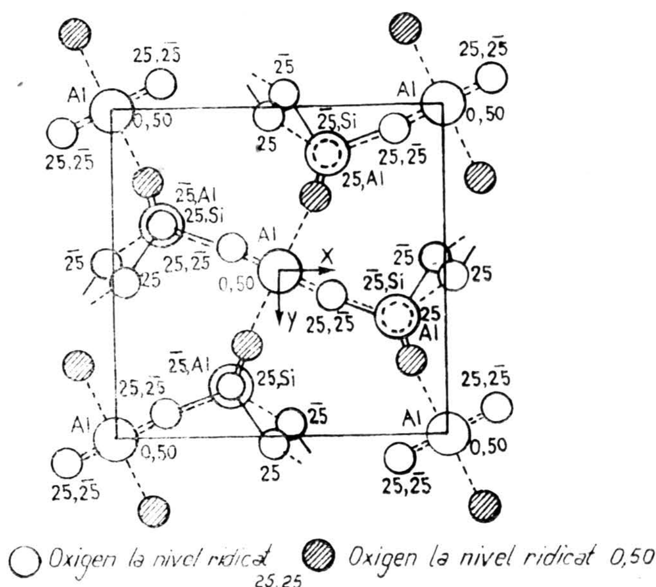


Fig. 98. Structura sillimanitului proiectată de-a lungul axului Z (după Ney și Taylor 1931).

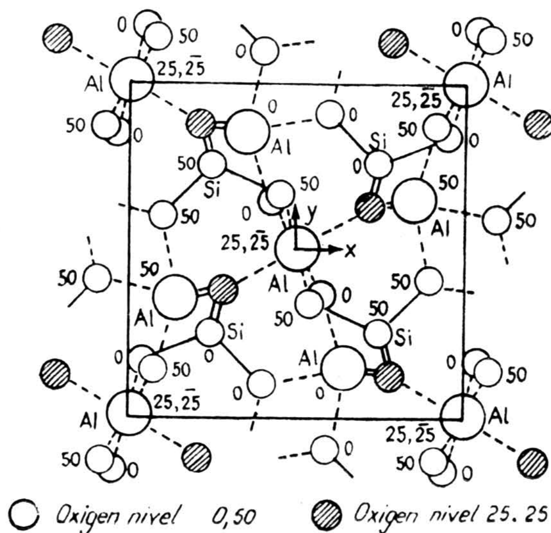


Fig. 99. Structura andaluzitului proiectată de-a lungul azului Z (după Ney și Taylor, 1931).

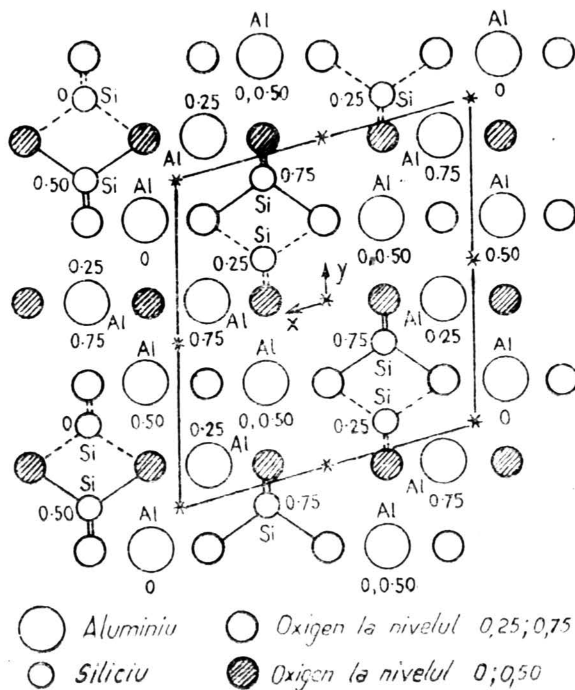


Fig. 100. Structura distenului proiectată de-a lungul axului Z.

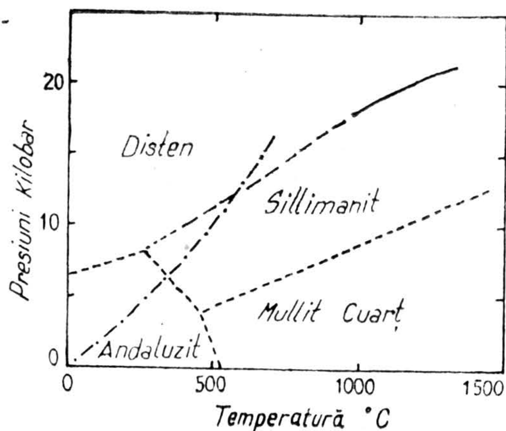


Fig. 101. Diagrama fazei Al_2SiO_5 . . . . . . Limitele de fază (nu sînt determinate în mod experimental). — . — . — . —. Forme tipice de gradient geotermic, poziția sa are semnificația în apropierea originei (după Clark și col. 1957).

Sistemul de cristalizare	Sillimanit rombic	Andaluzit rombic	Disten triclinic
a_0	7,440	7,780	7.100
b_0	7,590	7,920	7,740
c_0	5,750	5,570	5,570
relația axială	0.975 : 1 : 0.702	0,982 : 1 : 0,703	0.899 : 1 : 0,709
G	3,23—3,27	3,13—3.16	3.53—3,65
H	6 1/2—7	7—7 1/2	4 1/2—7
Clivajul	(010) bun	(110) distinct (100) slab	(100) perfect (010) bun (001) potrivit

Sulfura de zinc ZnS

Formele cristaline ale sulfurii de zinc sînt prezentate prin cele două modificații blenda și wurtzitul.

Blenda are o rețea cristalină mult asemănătoare cu a diamantului, fiecare atom de zinc fiind înconjurat tetraedric de patru atomi de sulf și fiecare atom de sulf prin patru atomi de zinc.

O rețea puțin diferită de a blendei, atomii fiind așezați tot după schema tetraedrică este aceea a wurtzitului. Distanța Zn—S este pentru ambele modificații 2,35 A°. Densitatea blendei, de asemenea, aproape aceeași cu a wurtzitului. Deosebirea între cele două sulfuri constă în modul de aranjare al stratelor de atomi. În rețeaua blendei atomii de

S au o aranjare cubică compactă în care se disting 3 strate cristalografice așezate în ordinea 1, 2, 3, 1, 2, 3 (cub cu fețe centrate). Atomii de Zn cu volum mai mic sînt plasați în golurile tetraedrice ocupînd 1/2 din goluri. În rețeaua wurtzitului cu azeșare hexagonală compactă a atomilor de sulf (fig. nr. 102) există două strate cristalografice care se succed în ordinea 1, 2, 1, 2, iar atomii de zinc ocupînd acelaşi număr de goluri

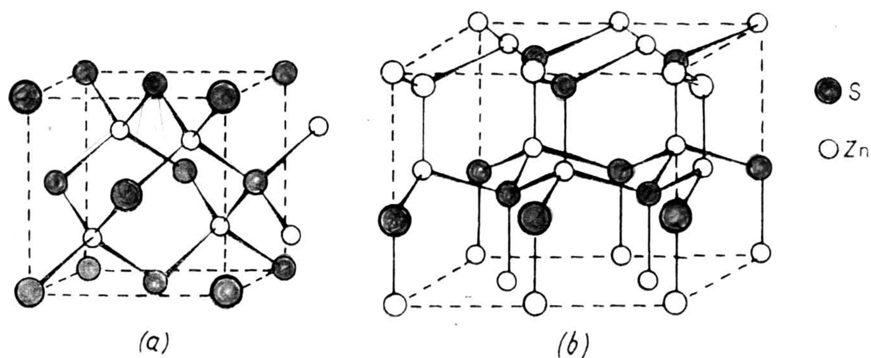


Fig. 102. Structura ZnS : a) blenda, b) wurtzit.

tetraedrice. O structură cubică compactă poate fi transformată într-o structură hexagonală compactă prin alunecarea unora dintre stratele de atomi, în raport cu altele.

Modificația wurtzit este stabilă la temperatură înaltă, punctul de transformare este la 1020°C, și de tip enantiotrop.

Ca și în rețeaua diamantului și la blendă și la wurtzit suma electronilor celor două elemente care se combină este 8. În diamant 4 + 4 la ZnS pentru ambele modificații 2 + 6.

Blenda cristalizează cubic 4 3 m și se prezintă în cristale tetraedrice. Wurtzitul cristalizează hexagonal 6.m.m și apare în cristale prismatice.

	Blenda	Wurtzit
Sistemul de cristalizare	Cubic	hexagonal
a_0	5,406	3,820
c_0	—	6,260
relația axială	—	1 : 1,6349
clivajul	(110) perfect	(0001) imperfect $(11\bar{2}0)$ slab
G	3,90—4,20	3,98
H	$3^1/_2$—4	$3^1/_2$—4

Sulfura de fier FeS_2

Sulfura de fier prezintă două modificații cristalizate pirita și marcasita. Pirita este mai stabilă decît marcasita care este metastabilă și se transformă cu ușurință în pirită la temperatură de 500°C, transformarea fiind monotropă.

Pirita cristalizează în sistemul cubic 2 m $\bar{3}$ habitusul fiind cubic, octaedric precum și sub formă de diploedrii. Structura este o rețea cubică cu fețe centrate de tipul NaCl în care ionii sulfului aranjați perechi sînt foarte apropiați între ei formînd grupa anionului S_2^{2-}. Distanța între acești ioni de S—S, este egală cu 2,05 A° în loc de 3,5 A°, valoarea dublă a razei ionice. Grupele S_2^{2-} se orientează prin axele lor după diagonalele cuburilor mici în așa fel încît ele să nu se întretaie.

Marcasita cristalizează în sistemul rombic 2/m, 2/m, 2/m cu relația axială a : b : c = 0,762 : 1 : 1,218 cu habitusul piramidal și prismatic. În structura marcasitei se găsesc grupele S_2^{2-} ca și la pirită, iar ionii de Fe^{2+} ocupă colțurile celulei rombice și centrul ei, acestea fiind înconjurați de grupe de ioni S_2^{2-} Din compararea structurilor celor două minerale constatăm că în rețele cristaline diferite ca simetrie, întîlnim același tip de coordonare.

Sistemul de cristalizare	Pirita	Marcasita
	Cubic	rombic
a_0	5.420	3.340
b_0	—	4.450
c_0	—	5,420
clivajul	(001) slab (011). (111) întrerupt	(101) distinct (110) imperfect
G	5.02	4,8—4.9
H	6—6 1/2	6—6 1/2

Alte exemple de polimorfism

1. calcozina Cu_2S rombică $\overset{91°C}{\rightleftarrows}$ calcozina hexagonală
2. leucit $K[AlSi_2O_6]$ pseudocubic $\overset{600°C}{\rightleftarrows}$ leucit cubic
3. acantit Ag_2S monoclinic $\overset{179°C}{\rightleftarrows}$ argentit cubic
4. bőhmit (AlO(OH) rombic $\rightleftarrows$ diaspor $HAlO_2$ rombic
5. cinabru HgS trigonal ⟵ metacinabarit cubic

3. POLITIPISMUL

Politismul reprezintă de fapt un caz particular de polimorfism care poate fi definit ca un polimorfism unidimensional în cadrul căruia cele două faze diferă prin modul de aranjare al unor strate bidimensionale identice.

Astfel în cazul sulfurii de zinc de tip AX la sfalerit ionii de S și Zn sînt dispuși în serie ABC, ABC (fig. nr. 103), la wurtzit în serie AB, AB. Coordinarea tetraedrică a Zn și S poate prezenta astfel două aranjamente unul de simetire cubică adamantină ZnS (tipul sfalerit) și unul de simetrie hexagonală ZnS (tipul wurtzit). Rețeaua cubică a sfaleritului permite puncte de inversiune dispuse în lungul axului [111] iar rețeaua hexagonală a wurtzitului plane de oglindire perpendiculare pe axul [0001] (fig nr. 104).

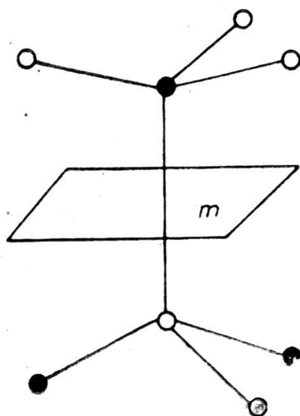


Fig. 103. Dispoziția ionilor Zn și S la blendă.

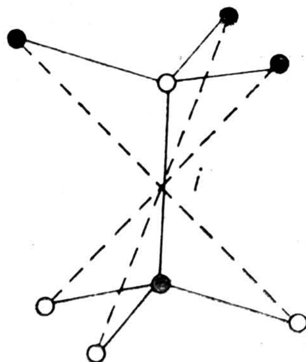


Fig. 104. Dispoziția ionilor Zn și S la rețeaua hexagonală a wurtzitului.

Acest fapt creează posibilitatea ca în diferite variante ex : ABCAB, ABCB, ABACAB etc. prin modificarea ordinei ABC, ABC la sfalerit sau AB, AB la wurtzit, structura acestor minerale să sufere modificări politipe care se traduc în cazul sfaleritului prin creștera valorii parametrului „c". Determinările prin difracție RX au arătat variații foarte accentuate de la 3,2 A° în cazul sfaleritului cu rețea cubică perfectă (ABC, ABC) pînă la 1500 A° în cazul unor sfalerite cu modificări politipe.

Politipismul este foarte răspîndit la filosilicați, un număr remarcabil de politipi fiind cunoscuți la mineralele din grupa micelor. Dintre aceștia, un număr de șase (1M, $2M_1$, $2M_2$, 2O, 3T, 6H) — tabelul 40 sînt intîlniți în mod comun, în natură iar alții cum sînt 12 M, 18 M sau 3 T (triclinic) apar foarte rar. Acești politipi iau naștere prin modul diferit de suprapunere al stratelor de tetraedri de SiO_4 cu simetrie hexagonală. Faptul că un hexagon poate fi legat de următorul după o rotație a acestuia sub un unghi a cărui valoare este un multiplu de 60° (în cazul particulei O) determină poziția atomilor corespunzători în celulele succesive care constituie mineralul. Utilizînd vectorii care indică deplasarea în planul (001) a ionilor care ocupă pozițiile X în stratele succesive ale structurii, principalele caracteristici ale acestor politipi pot fi ilustrate grafic (fig. nr. 105).

Caracteristicile structurale ale principalilor politipi din grupa micelor

Politipul	Simetria	Nr. stratelor	Parametrii celulei elementare			Gruparea spațială
1M	monoclinic	1	5,3	9,2	10	C2/m sau Cm
$2M_1$	monoclinic	2	5,3	9,2	20	C2/C
$2M_2$	monoclinic	2	9,2	5,3	20	C2/C
2O	rombic	2	5,3	9,2	20	Ccm 2
3T	trigonal	3	5,3	—	30	P 3_1 12 sau P 3_2 12
6H	hexagonal	6	5,3	—	60	P 6_1 22 sau P 6_5 22

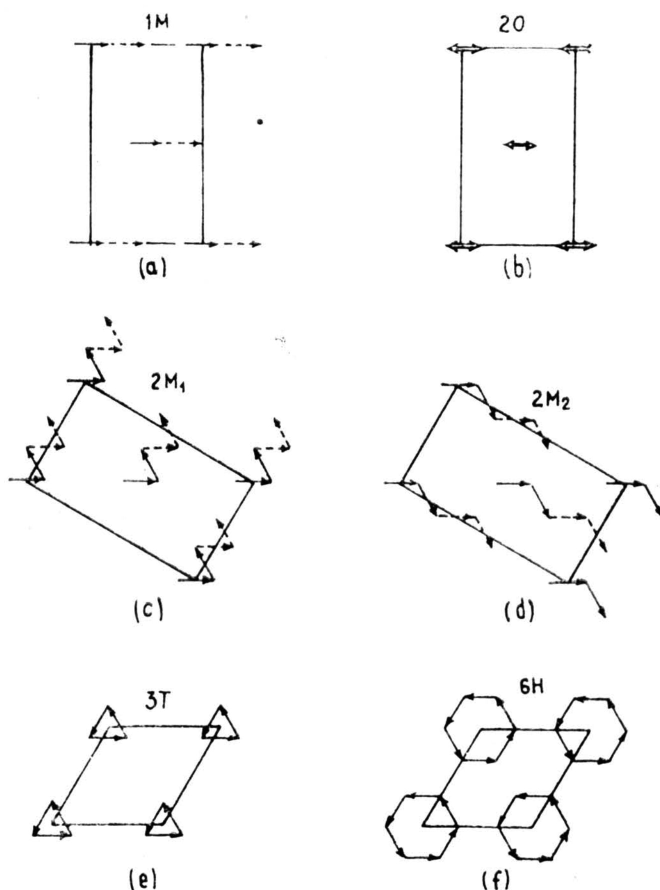


Fig. 105. Principalii politipi la mice: 1M, $2M_1$ $2M_2$→monoclinici, 20→rombic, 3T→trigonal, 6H→hexagonal.

Prin repetarea regulată a acestor secvenţe simple se constituie principalii politipi ai micelor enumeraţi anterior (tabelul nr. 41). Această repetare a secvenţelor simple în strate multiple conducînd la o complicată arhitectură a structurii cristaline devine posibilă dacă creşterea cristalelor are loc în spirală. În cazul micelor au fost avansate două modele ale mecanismului de creştere a cristalelor care pot genera fenomenul de politipism : a) nucleaţia secundară în diferitele strate (Smith, Yoder — 1956) şi b) creşterea spiralată pornind de la o dizlocaţie (Amelinckx, 1952).

Principalii factori care influenţează dezvoltarea fenomenului de politipism sînt temperatura de formare, presiunea, gradul de saturaţie al soluţiilor, gradul de ordine dezordine al structurii.

Tabelul nr. 41

Principalii politipi care apar la mineralele din grupa micelor

Denumirea mineralului	Denumirea politipului
Muscovit	în principal 2 M_1
Paragonit	$2M_1$ •
Glauconit	$1M_1$, $2M_1$, 3T
Lepidolit	în principal 1M şi $2M_1$; subordonat 3T
Biotit	în principal 1M subordonat $2M_1$, 3T
Flogopit	1M, $2M_1$, 3T
Zinnwaldit	1M, $2M_1$, 3T

4. IZOTIPIE

Fenomenul de izotipie apare între mineralele care au aceeaşi structură (grupă spaţială şi formulă structurală identică) o compoziţie chimică diferită şi nu pot forma compuşi izomorfi din cauza diferenţelor privind valoarea razelor ionice, parametrilor celulei elementare şi caracterului legăturilor în reţea (grad de polarizare diferit). În ceea ce priveşte proprietăţile fizice se remarcă similitudini sau asemănări remarcabile în privinţa acelor proprietăţi care sînt în deosebi condiţionate de structuri (habitus, traht, clivaj, duritate).

O ilustrare a fenomenului de izotipie este furnizată de mineralele de tip AX cristalizate în reţeaua cubică centrală pe feţe (tipul halit). În acest tip de reţea a cărei simetrie corespunde grupei spaţiale O_h^5Fm 3m fiecare din cei doi ioni A—X formează o reţea cubică F ambele fiind întrepătrunse. Coordonarea este octaedrică formula cristalochimică fiind A^6X^6. În această grupă intră numeroase minerale aparţinînd unor clase diverse : halogenuri, sulfuri, oxizi. În continuare redăm pe cele mai importante dintre ele. În paranteză sînt trecute în ordine valorile în A° pentru raza ionică a elementului care ocupă poziţia A, raza ionică a elementului din poziţia X şi pentru parametrul „a_0“ al celulei elementare : ***halit*** —NaCl (0,98,1,81,5,56), *silvină* KCl (1,33.1,81,6.29), ***villiaumit*** NaF (0,98,1,33,4,63), *clorargirit* —AgCl (1,13;1,81,.5,54), ***bromargirit***

AgBr (1,13;1,55;5,76), *galena* PbS (1,32;1,74;;5,94), *alabandină* MnS (0,91; 1,74; 5,22), *oldhamit* CaS (1,06; 1,74; 5,69), *altait* PbFe (1,32; 0,76 0,44), *periclaz* MgO (0,68; 1,32; 4,18), *limit* CaO (1,06; 1,32; 4,80), *bunsenit* NiO (0,78. 1,32, 4,18).

După cum se poate remarca din examinarea valorilor reproduse diferențele dimensiunilor razelor ionice și parametrului celulei elementare sînt suficient de mari pentru a nu permite formarea unor compuși izomorfi la temperaturi ordinare nici chiar între minerale cu o compoziție chimică mai apropiată cum ar fi halitul și silvina sau clorargiritul și bromargitul. Situația se menține, chiar dacă cristalizarea se produce din soluții comune, în condiții geologice asemănătoare. Acest fapt explică depunerea succesivă a stratelor de halit și silvină în depozitele saline și puritatea halitului în zăcămintele de silvină.

Pe de altă parte, în pofida unor mari deosebiri privind chimismul, toate aceste minerale prezintă habitus izometric, cu tracht identic dominat de prezența fețelor de cub și clivaj foarte bun după fețele de cub (100), (010) și (001).

Aspecte asemănătoare sînt evidențiate de mineralele izotipe cu fluorina care cristalizează în sistemul cubic, grupa spațială O_h^5 Fm 3 m, rețelele cristaline corespunzînd formulei generale $A^8 X_2^4$. Principalele minerale de acest tip sînt fluorina —CaF_2(a_0 = 5,45 A°) uraninit UO_2(a_0 = 5,46 A°), thorianit ThO_2(a_0 = 5,59 A°), bröggerit $(U,Th)O_2$(a_0 = 5,47 A°), cleveit $(U,Y,CE)O_2$(a_0 = 5,47 A°). Ele prezintă habitus izometric, tracht dominat de fețe de cub cărora li se asociază fețe mai slab dezvoltate de dodecaedru romboidal sau hexachisoctoedru, clivaj foarte bun după fețele (111) care sînt paralele cu planele de densitate reticulară maximă ce conțin atît ioni de tip A cît și de tip X.

Un alt exemplu de izotipie apare între apatit $Ca_5(PO_4)_3(Cl,F,OH)$, piromorfit $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ și vanadinit $Pb_5(VO_4)_3Cl$ care cristalizează în sistemul hexagonal tipul de rețea hexagonal compact, cu planele de densitate reticulară maximă paralele cu (0001). Valorile parametrilor celulei elementare la cele trei minerale sînt asemănătoare fiind pentru a_0 : 9,39; 9,95; 10,47 A° pentru b_0 : 6,90; 7,32; 7,43 A° iar valoarea numărului Z este aceeași — 2. În concordanță cu tipul de structură, ele prezintă habitus prismatic-columnar, contur hexagonal în secțiunile bazale și clivaj bun după fețele de pinacoid bazal. Așa cum s-a arătat în cazurile descrise anterior, nici între aceste minerale nu există relații de izomorfism, datorită faptului că razele ionice ale As^{5+} și V^{5+} sînt mai mari decît raza ionului P^{5+}. Apatitul poate forma însă compuși izomorfi cu sulfații, de exemplu ardealit —$Ca_2(PO_4)(SO_4)H$ sau cu silicații, de exemplu în silicații sulf-apatit —$Ca_5(PO_4,SO_4,SiO_4)(OH)$ datorită dimensiunii apropiate a razelor ionilor de P, S și Si.

Dintre celelalte cazuri de izotipie cunoscute mai menționăm izotipia $NaNO_3$ și $CaCO_3$ cu rețele cristaline romboedrice de tip calcit și a KNO_3 și $CaCO_3$ cu rețele rombice de tip aragonit, precum și seriile izotipe zircon —$Zr[SiO_4]$, thorit $Th[SiO_4]$, xenotim $Y(PO_4)$ care cristalizează în rețele tetragonale și crocoit $Pb(CrO_4)$, huttonit $Th[SiO_4]$, monazit (Ce,La)(Po_4) care cristalizează în rețele cu simetrie monoclinică.

5. MORFOTROPISMUL

Înlocuirea sistematică, într-o serie de minerale izomorfe caracterizată printr-un anumit tip de structură, a unor particule cu altele, de dimensiuni mai mari sau mai mici, în așa fel încît tipul de structură să nu fie afectat conduce după cum s-a văzut la modificări treptate și regulate ale constantelor cristografice și proprietăților fizice.

Dacă se produc însă substituții care modifică raportul razelor ionice sau polarizarea particulelor atunci tipul de coordonare și deci tipul de rețea se schimbă determinînd apariția unei rețele noi. Această schimbare a structurii cristalului produsă prin substituții ce conduc la depășirea limitelor izomorfismului se numește morfotropism.

Termenul a fost introdus de Groth care a numit modificarea mai mult sau mai puțin regulată a parametrilor structurali în urma substituțiilor chimice — relație morfotropică. Această relație poate fi evidențiată fie prin compararea parametrilor absoluți calculați pe baza analizelor prin difracția razelor X fie prin compararea parametrilor topici (Friedel 1964) raportați în mod arbitrar la o celulă conținînd o moleculă gram.

Astfel dacă în rețeaua perowskitului $CaTiO_3$ ionul calciu este înlocuit parțial prin ceriu ducînd la formarea knopitului (Ca,Ce) TiO_3 sau Ca prin Ce și Ti prin Nb ; determinînd apariția dysanalitului, structura cubică se menține. Dacă însă, în locul calciului apare magneziu ca în geikielit $MgTiO_3$; fier ca în ilmenit $FeTiO_3$ sau magnan ca în pirofanit $MnTiO_3$ structura se modifică și aceste minerale vor prezenta o rețea trigonală de tipul corindon.

Determinări detaliate pentru precizarea relațiilor morfologice au fost executate de Tutton asupra sulfaților și seleniaților metalelor alcaline de tipul $R_2(SO_4)$ și $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ în care pozițiile R sînt ocupate de un metal alcalin iar pozițiile M de un metal bivalent. El a constatat că habitusul cristalelor este foarte diferit pentru sărurile de K și Cs iar cele de Rb prezintă forme de trecere. Volumele lor moleculare și parametrii topici variază în același sens cu variația greutății atomice și a numărului atomic care la Rb (greutatea atomică 84,45, numărul atomic 37) prezintă valori medii față de K (39,1 și 19) și respectiv Cs (132,8 și 55). Modificarea proprietăților optice (orientarea indicatricei, unghiul axelor optice indicii de refracție, birefringența se produce în același sens. Schimbarea structurii este provocată în acest sens de deosebirea notabilă a razelor ionice ale K și Cs între care Rb ocupă o poziție intermediară.

O substanță chimică care prin dimensiunile particulelor constitutive (raportul razelor ionice) ocupă o poziție intermediară la limita de toleranță dintre două serii izomorfe poate cristaliza atît într-una cît și în cealaltă serie izomorfă. Această posibilitate de a se prezenta în două tipuri structurale constituie fenomenul de dimorfism iar cele două serii izomorfe care se leagă prin termenul dimorf se numește serii izodimorfe.

Exemplul cel mai sugestiv este oferit de poziția carbonatului de Ca care apare ca termen extrem atît în seria carbonaților trigonali (calcit) cît și în seria carbonaților rombici (aragonit) tabelul nr. 42.

A. Seria carbonaţilor trigonali

Denumirea mineralului	magnezit	smithsonit	siderit	rodocrozit	calcit
Compoziţia chimică	$MgCO_3$	$ZnCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$CaCO_3$
raza ionică	0,78	0,83	0,83	0.91	1,06

B. Seria carbonaţilor rombici

Denumirea mineralului	calcit	stronţianit	ceruzit	witherit
Compoziţia chimică	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$PbCO_3$	$BaCO_3$
raza ionică	1,06	1,27 .	1,32	1,43

IV. RELAŢIA DINTRE PROPRIETĂŢILE FIZICE ŞI CONDIŢIILE DE FORMARE ALE MINERALELOR — TIPOMORFISMUL

1. NOŢIUNI GENERALE

Prin tipomorfism [1] se înţelege abilitatea mineralelor de a oglindi prin modul lor de prezentare, chimism, structură, proprietăţi fizice, condiţiile în care s-au format. Semnificaţia practică a conceptului de tipomorfism pentru activitatea de prospecţiune şi explorare geologică a fost relevată de Fersman şi o serie de lucrări de sinteză Ciuhrov, 1973, 1972, Kostov 1968, etc. au contribuit la conturarea mai exactă a diferitelor aspecte cuprinse în această noţiune.

Dacă la început noţiunea de tipomorfism gravita în special în jurul aspectelor morfologice ulterior, sfera sa s-a extins asupra particularităţilor structurale, a conţinutului în elemente majore şi minore, a variaţiei diverselor proprietăţi fizice ca duritate, greutate specifică, culoare, luciu etc. Noţiunea de tipomorfism include şi înţelegerea noţiunilor de termometre geologice, barometre geologice şi în general, diversele aspecte ridicate de polimorfismul şi izomorfismul mineralelor. Este evident astfel, că formal denumirea de tipomorfism nu mai acoperă sensul actual al termenului şi unii autori au propus înlocuirea sa cu termenul de „tipogeneză" sau în cazul în care se discută particularităţile compoziţiei chimice, cu termenul de „tipochimism".

Alţi autori însă — şi părerea noastră se asociază acestei interpretări — au arătat că în mineralogie, ca şi în alte ştiinţe, există numeroşi termeni consacraţi cum ar fi de pildă „izomorfismul" al căror sens nu corespunde cu sensul ad literam fără ca aceasta să impieteze asupra dezvoltării domeniului ştiinţific respectiv.

Informaţiile pe care mineralele le pot furniza asupra propriilor condiţii de formare şi asupra genezei rocilor sau minereurilor care constituie ambianţa lor geologică s-au diversificat şi ele treptat şi privesc acum nu numai condiţiile termodinamice temperatura, presiunea ci şi Eh şi pH-ul soluţiilor sau gradul de concentrare al acestora (Williams, Kirov, 1969). Unele tentative recente corelează particularităţile morfologice ale unor minerale (zircon) cu gradul de diferenţiere al magmelor (Kohler, 1970).

În general trebuie operată distincţia între *mineral tipomorf* prin care se înţelege că simpla prezenţă a unui mineral într-o anumită rocă, minereu, etc. poate da informaţii asupra naturii procesului genetic, a condiţiilor termodinamice, a chimismului magmelor, fluidelor, soluţiilor şi în general a mediului ambiant şi *caracteristici tipomorfe* prin care se înţeleg parti-

[1] Noţiunea a fost utilizată pentru prima oară de GRUBENMANN şi NIGGLI (1924).

cularitățile structurii, chimismului sau proprietăți specifice ale mineralului dobîndite în anumite condiții geologice.

Mai mulți autori au propus să se includă în sfera conceptului de tipomorfism și *asociațiile de minerale* caracteristice pentru anumite condiții de formare.

Cunoașterea problemelor legate de noțiunea de tipomorfism este deosebit de importantă în activitățile practice legate de prospectarea substanțelor minerale utile. În acest sens trebuie urmărite simetriile însușite de mineralele tipomorfe, alcătuirea chimică a acestora, respectiv cantitatea și distribuția elementelor chimice în rețea în afara elementelor fundamentale, cantitatea de elemente absorbite, diferitele concreșteri dintre diverse specii minerale asociate, incluziunile de minerale etc. Toate aceste date de observație conduc la aprecieri privind condițiile existente în timpul formării mineralelor, tipurile de procese care au acționat în regiune, caracterul genetic specific formațiunii etc.

Datele evidențiate prin noțiunea de tipomorfism sînt interesante și în stabilirea unor criterii în dezvoltarea concepțiilor despre termometre și barometrele geologice. În acest sens interesante sînt modificațiile polimorfe impuse de variațiile T și P (ex. : bioxidul de siliciu) și care dau indicații legate de condițiile de apariție și dezvoltare a diferitelor minerale indicații importante în studiile petrografice și litologice.

2. PARTICULARITĂȚI TIPOMORFE ALE MINERALELOR

Problemă de prim interes este legată de particularitățile tipomorfice caracteristice diverselor minerale apărute în medii diferite și reflectate așa cum am mai arătat prin particularități morfologice, chimice, fizice, structurale etc. În continuare vor fi prezentate unele din aceste particularități care servesc la stabilirea trăsăturilor caracteristice pe grupe de minerale tipomorfe.

a) *Particularități morfologice ale mineralelor*

Influența unui complex de factori fizici și chimici în timpul dezvoltării unor cristale de minerale determină formarea unui anumit habitus caracteristic acestora. Modificarea acestor factori (T,P, concentrația, chimismul soluțiilor, viteza de creștere etc.), atrage după sine schimbări în aspectul habitusului cristalelor fie prin dizolvarea unor tipuri de fețe, fie prin modificarea formei geometrice a suprafeței de față fie schimbarea tipului de asociații de forme cristalografice ca urmare a stabilității și frecvenței unor anumite tipuri de fețe etc. (ceea ce constituie trachtul cristalelor).

Astfel la calcit, care se formează în condiții genetice foarte variate și ale căror cristale prezintă o extraordinară varietate de forme cristalografice (fig. nr. 106) vom întîlni peste 1200 forme caracteristice. Ex. formele romboedrice ($10\bar{1}1$) caracteristice cristalelor de gangă a filoanelor hidrotermale cristalizate din soluții fierbinți 300°—370°C (zăcămîntul Baia Sprie, Herja etc.) ; — formele scalenoedrice ($21\bar{3}1$) care sînt caracteristice pentru cristalele din ganga filoanelor aurifere mezoepitermale cu temperaturi de formare 90°—300°C (zăcămîntele Musariu și Stănija Mții

Metaliferi); formele combinate prismatico-romboedrice $(10\bar{1}0)$ — $(10\bar{1}1)$ caracteristice filoanelor metalifere formate prin cristalizarea din soluții apoase cu temperaturi sub 90°C și acaustice.

La cuarț, care de asemenea se formează în condiții genetice foarte diverse, caracterizate printr-o gamă largă de temperatură, remarcăm trachturi diferite reprezentate, fie prin fețele a două prisme trigonale

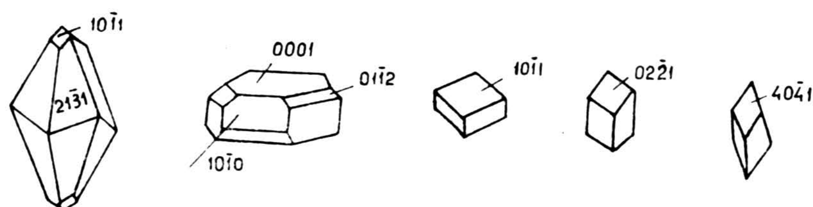


Fig. 106 Cristale de calcit.

intersectate determinînd un aspect de prismă hexagonală, fie prin combinarea a doi romboedri care conduc prin această asociere la cristale cu aspectul unei bipiramide hexagonale (fig. nr. 107).

Dintre factorii care influențează cel mai puternic trachtul (habitusul) cristalelor de cuarț este temperatura. Spre exemplu s-a constatat că pe măsură ce temperatura de formare este mai scăzută, fețele (prismele din zona verticală se lungesc astfel încît cristalele de origine magmatică prezintă un habitus bipiramidal (fig. 107 a) ex. : cuarțul din riolitele de la

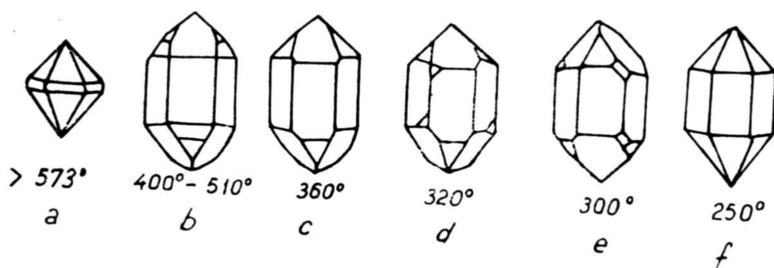


Fig. 107. Cristale de cuarț.

Roșia Montană pe cînd cristalele din geodele hidrotermale prezintă un habitus columnar ușor alungit (fig. 107 f).

La magnetit remarcăm de regulă apariția formelor octaedrice (111) pentru cristalele accesorii din șisturile cristaline (metamorfismul dinamotermic) și formele de dodecaedru romboidal (110) în formațiunile de metamorfism de contact (skarne).

Studiile asupra habitusurilor diverselor minerale au pus în evidență faptul că influența temperaturii și concentrației soluțiilor este deosebit de importantă în mecanismul de dezvoltare al cristalelor. Astfel, în cazul compusului $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (hexahidrit-monoclinic clasa holeodrică) dacă cristalizează la 75°C din soluții cu concentrații de 5 : 1 cristalele sînt aciculare, la 60°C din soluții cu concentrația de 4 : 1 apar cristale alungite, columnare, pentru ca la 45°C dintr-o concentrație 3 : 1 să se formeze

cristale cu habitus scurt columnar, iar la 20—18°C la o concentrație de 3 : 1, cristalele devin din nou alungite, columnare și cu variate tipuri de forme combinate (fig. 108).

La granați, în cazul cristalelor formate în condițiile metamorfismului allochimic, s-a remarcat că în timpul procesului de creștere apar modificări

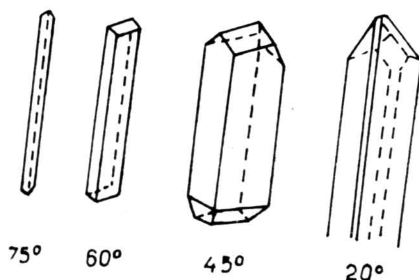


Fig. 108. Cristale de hexahidrit (75° cristale aciculare, 45° cristale columnare, 20° cristale alungite).

ale habitusului. Inițial se dezvoltă fețe de dodecaedru romboidal (110) (fig. 109) după care variațiile legate de chimism produc schimbări ale vitezelor de creștere pe diferite direcții ale cristalului ; crește viteza de creștere pe direcția [110] fapt care atrage apariția fețelor (112) și micșorarea continuă a fețelor (110) uneori chiar pînă la dispariția lor (Kisling, 1967) pentru ca la încheierea procesului de creștere să se individualizeze trapezoedrii cubici (112) cu striuri datorită creșterii în trepte după [110]. Etapele transformărilor morfologice sînt vizibile în studiile microscopice (în secțiuni subțiri) cînd este vizibilă o structură zonală, zonalitate corelată cu schimbarea trachtului din timpul creșterii (cristalele de granați de la Ocna de Fier, Oravița, Sasca Montană).

K. Ozerov (1945) explică variațiile morfologice ale corindonului în legătură cu natura chimică a topiturilor din care acest mineral se for-

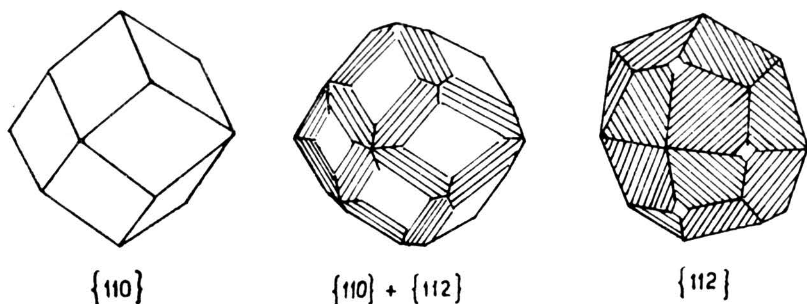


Fig. 109. Cristale de granați.

mează. Topiturile bazice conduc la formarea de cristale alungite uneori cristale ușor izometrice, în timp ce topiturile bogate în silice conduc la cristale aplatizate, în plăci.

O atenție deosebită s-a acordat și habitusului zirconului. Cristalele de zircon din topituri bazice indică forme simple, prisme scurte bipiramidale. Cele formate din topituri acide (granite) indică forme cristalografice mai complexe (Matkoccki, 1966), sau după cum precizează V. Liahovici (1966) în aceste formațiuni sînt sesizate mai multe generații de cristale (de regulă trei) care se diferențiază între ele prin lungime și combinații de forme. Aceste modificații sînt puse în legătură cu schimbările chimice produse în magmă precum și cu variațiile de concentrație ale Zr^{4+}, cuprins în ea.

Betehtin (1958, 1968) sugerează ideea că variațiile de habitus sînt influențate și de condițiile existente în timpul consolidării formațiunii, respective de tipul de structură și textură căpătat de rocă.

Urmărindu-se raportul dintre influența factorilor externi și cei interni asupra habitusului mineralelor s-a constatat că în general în condiții exogene și care indică forme cristalografice simple. Exemplu cris-ridicată predomină influența factorilor externi în timp ce în cazul cristalizării mineralelor în condiții sedimentare, din soluții relativ reci cu energie mai scăzută factorii externi au importanță minimă.

Acest lucru este ilustrat de studiile cristalografice efectuate asupra unor minerale tipomorfe unde cristalele formate în condiții endogene arată forme cristalografice mai complexe față de cristale formate în condiții exogene și care indică forme cristalografice simple. Exemplu cristalele de baritină din zăcămintele hidrotermale (de la Herja și Baia Sprie) prezintă o varietate mare de tipuri de fețe pe cînd cristalele de baritină sedimentare (de la Copăceni G și I Imreh, 1962) se caracterizează prin forme simple (001), (011), (102), (104), (010), (110), (fig. nr. 110).

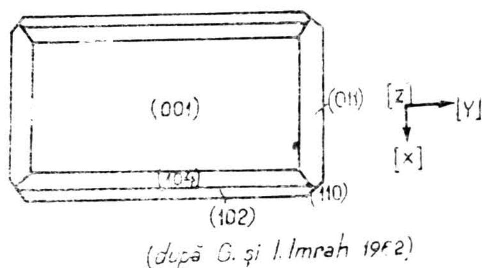


Fig. 110. Cristal de baritină.

b) *Particularități legate de proprietățile fizice ale mineralelor*

Fersman (1931) menționa ca element tipomorf pentru unele minerale culoarea lor. Această caracteristică este evidentă la specii minerale ca beril, topaz, turmalină, apatit, fluorină, casiterit, etc. minerale caracteristice în deosebi pegmatitelor.

În funcție de geofazele de formare a acestor minerale apar anumite culori caracteristice, precum și aspecte specifice pentru curbele de absorbție a culorii în spectrul vizibil. Spre exemplu cuarțul fumuriu și ametistul devin incolore la temperatura de 240—260°C ; fluorină roză devine incoloră la temperatura de 175°C. Cercetările lui N. P. Ermakov au sesizat o schimbare evidentă a culorii cristalelor de fluorină pe măsura scăderii temperaturii soluțiilor în următoarea succesiune : violet închis, liliachiu, verde și roz.

Pe baza unor determinări optice de detaliu ($2V\alpha$, $c\Lambda\gamma$, etc.) și röntgenstructurale (Δ) efectuate pe feldspații potasici și plagioclazi de la Ditrău s-a apreciat temperatura lor de formare și s-a efectuat o zonare termică a masivului (Anastasiu, Constantinescu, 1979, 1981).

De asemenea în funcție de condițiile de formare cristalele de casiterit arată diferite culori, calități variate de luciu, greutăți specifice diferite, iar la microscop variații în culorile pleocroismului ; deseori varietățile de temperatură ridicată prezintă proprietăți magnetice (Ramdohr, 1961). La beril apar variații interesante privind indicii de refracție (Dofman, 1952), iar la zircon generațiile se recunosc după gradul de luminiscență (Liahovici și Balanova, 1966). De asemenea sînt importante observațiile lui V. I. Siniakov (1966) asupra variațiilor microdurității la magnetit. Concluzia rezultată din aceste studii constă în aceea că duritatea cea mai mică este întîlnită la cristalele de magnetit formate în procesele metamorfice iar duritatea cea mai mare este caracteristică cristalelor cristalizate din soluții hidrotermale.

Un studiu efectuat asupra caracterelor tipomorfe ale alabandinei din Bulgaria de S. Mânkov (1982) a arătat că alabandina din depozitele hipotermale este bogată în Fe (5,30%), are microduritate scăzută (154 kg/mm^2), reflectivitate ridicată și culoare neagră în timp ce, alabandina din depozitele sedimentare este lipsită de Fe, are microduritate ridicată (264 kg/mm^2), reflectivitate scăzută și culoare verde.

O proprietate semnificativă pentru caracterizarea tipomorfismului unor minerale, este și termoelectricitatea, remarcată la cristalele de pirită, galenă, molibdenit, întîlnite în zăcăminte hidrotermale, precum și la mineralele de tipul cuarțului, berilului, dolomitului prezente în deosebi în formațiunile pegmatitice. S-a observat că valoarea constantei dielectrice variază în funcție de condițiile existente în procesul de formare precum și de tipul genetic la care aparține formațiunea gazdă pentru aceste minerale.

c) *Particularități determinate de constituția chimică*

Numeroase cercetări au evidențiat existența unor corelații între particularitățile tipomorfe impuse de condițiile de formare și constituția chimică specifică mineralelor.

În continuare se vor prezenta unele variații legate de componenții chimici în funcție de condițiile existente în mediul de formare al mineralelor.

S-a observat că, astfel conținuturile în scandiu în unele cristale de biotit cresc cu scăderea temperaturii de formare. De asemenea, se remarcă

o micşorare a conţinutului în titan (prezent ca incluziuni de ilmenit) în cristalele de magnetit formate la temperaturi scăzute („geotermometrul Buddington“).

B. Masson (1944) a arătat că dizolvarea simultană a Fe_2O_3 şi Mn_2O_3 în enstatit este condiţionată de temperatura de formare. Experimental s-a dovedit că cantitatea de fier dizolvată depinde şi de valoarea presiunii (studii efectuate pe eclogite).

Deosebit de interesante sînt şi studiile efectuate asupra cristalelor de blendă formate la diferite temperaturi (Kullerud, 1953, 1959). Se urmăreşte evoluţia sistemului FeS—ZnS şi se ajunge la concluzia că conţinutul în fier creşte odată cu creşterea temperaturii (bineînţeles în condiţiile normale de conţinuturi în H_2O şi FeS), această metodă a fost aplicată pentru determinarea temperaturii de formare a mineralizaţiei polimetalice de la Ţibleş (Stiopol, 1962).

O altă constatare se referă la conţinuturile de tantal şi niobiu reţinute în cristale de casiterit formate în diferite zăcăminte la diferite temperaturi.

Determinarea conţinutului de K în nefelin a permis stabilirea temperaturii de formare pentru sienitele foidice de la Ditrău (Constantinescu, Anastasiu, 1980).

Studiile efectuate pe cristale de monazit arată variaţiile conţinuturilor de titan, hafniu, ytriu şi yterbiu în funcţie de tipul genetic şi temperatura de formare a zăcămîntului.

Un alt exemplu îl prezintă cristalele de cromit. Acestea arată variaţii pentru conţinuturile în aluminiu în funcţie de chimismul mediu al topiturii din care s-au format cristalele. Conţinutul cel mai ridicat este sesizat pentru cromitele separate din topituri bazice şi conţinut mai mic pentru cristalele de cromit formate din topituri hiperbazice. Tot pentru cristalele de cromit s-a stabilit că în funcţie de temperatură şi de tipul genetic de formare apar variaţii ale raportului MgO/FeO şi anume valori mai mari de 2 pentru cromitele magmatice şi valori cuprinse între 1,0—1,5 pentru cromitele metasomatice.

O altă observaţie este legată de numărul de componenţi chimici urmă prezenţi într-un cristal. Se constată cu o frecvenţă destul de ridicată că pentru acelaşi mineral, numărul elementelor chimice reţinute în cristale depinde de momentul separării lor. Cristalele din stadiile tîrzii de formare, generaţiile ultime din cadrul unui zăcămînt indică permanent creşterea numărului de elemente chimice urmă reţinute (exemplu generaţiile tîrzii de sulfuri de zinc din zăcăminte hidrotermale au conţinuturi interesante în Sc, Sn, Bi, Cu, Ag).

Aceste variaţii în diverse elemente cantitativ şi calitativ sînt influenţate de variaţiile de temperatură în principal şi variaţiile de presiune în special şi sînt explicate prin mobilitatea imprimată de structurile mineralelor de noile condiţii de T şi P. Se confirmă influenţa condiţiilor de formare asupra mineralelor la examenul structurii acestora. În zăcămintele de sulfuri apariţia diverselor forme polimorfe depinde în afară de T şi P şi de gradul de concentraţie a substanţelor oxidante şi reducătoare care participă la reacţiile de formare a mineralelor.

În concluzie noţiunea de tipomorfism este importantă pe de o parte prin particularităţile prezentate de diferitele minerale formate în aceleaşi

condiții externe și interne și pe de altă parte prin posibilitatea deducerii asociațiilor de minerale create în anumite tipuri de procese genetice caracterizate prin condiții fizice și chimice specifice. Prezența anumitor tipuri de minerale care corespund noțiunii de asociație de minerale este legată de aceleași condiții fizico-chimice ale mediului geologic care impun speciilor aceleași particularități tipomorfe, aspecte care conduc la interpretări importante privind geneza lor.

3. ASOCIAȚII TIPOMORFE DE MINERALE

Prin termenul asociații tipomorfe de minerale (paragenetice) se înțeleg minerale care se găsesc împreună și aparțin acelorași procese genetice de formare. Aceste minerale sînt legate între ele, așa cum s-a mai arătat, prin existența de condiții termodinamice identice de formare.

În natură se întîlnesc cele mai variate asociații paragenetice * de minerale, ele fiind condiționate de compoziția chimică inițială a topiturilor (soluțiilor) din care au cristalizat mineralele, de natura chimică a formațiunilor înconjurătoare care au intrat în reacție cu ele, de T, P și adîncimea din scoarța terestră, de valorile pH-ului și potențialului de oxidare. Unele dintre mineralele prezente în asociațiile de minerale, reprezintă grupe de minerale care se pot forma numai în anumite condiții genetice impuse de anumiți factori geologici, iar alte grupe de minerale sînt dimpotrivă rezultatul altor procese genetice, noile minerale formate fiind dezvoltate parțial pe contul mineralelor dezvoltate anterior. Astfel într-un fragment de rocă (minereu) prin determinări precise se pot separa două sau mai multe grupe de minerale diferite ca vîrstă și origină. Deseori într-un eșantion de minereu alături de sulfuri, ca pirită și calcopirită frecvent sînt semnalate ca prezente limonitul și malachitul. Datele de observație arată că sulfurile s-au format în primele faze de cristalizare în condiții termodinamice anumite, în timp ce hidroxizii de fier și carbonatul bazic de cupru sînt minerale separate mai tîrziu în împrejurări cu totul diferite și sînt legate în spațiu de primele numai prin sursa de elemente chimice. Deci in aceste asociații de minerale avem de aface cu două grupe de minerale diferite în ceea ce privește condițiile de formare, pirita și calcopirita ca minerale tipomorfe (paragenetice) cristalizate din soluții hidrotermale și limonitul și malachitul ca minerale secundare asociate primelor și formate ulterior sub acțiunea apelor vadoase prin noi tipuri de reacții chimice și în alte condiții fizico-chimice (T, P, potențial de oxidare sau de reducere, adîncime, etc.).

De aceea în asemenea cazuri este important să se considere separat asociațiile de minerale formate împreună, de grupele de minerale asociate, dar de origine diferită, dat fiind că pentru fiecare proces de formare a mineralelor există legi proprii de asociere a acestora. Însăși suprapunerea noului proces de formare a mineralelor dovedește că condițiile fizico-chi-

* Asociații paragenetice, reprezintă asociații de grupe de minerale întîlnite în aceleași tipuri de formațiuni cu o frecvență ridicată și determinate de condiții genetice identice.

mice de echilibru, specifice fazelor minerale au variat. Acestea are ca urmare, faptul că unele minerale din cele formate anterior devin instabile în noile condiții de aceea sînt supuse unor modificări și deseori asistăm la înlocuirea lor cu minerale noi.

Există asociații paragenetice constituite din minerale generate de soluții unice care suferă modificări relativ rapide de temperatură, astfel încît într-un interval scurt, se formează atît minerale de temperatură ridicată cît și minerale de temperatură scăzută. Suprapunerea asociațiilor minerale de temperatură scăzută peste cele de temperatură ridicată poartă denumirea de „telescopare". Mai rar întîlnim cazuri cînd peste asociații de temperatură scăzută se suprapun asociații de minerale de temperaturi ridicate, fenomen cunoscut sub numele de „recurență" (fenomen explicat prin pătrunderea de noi soluții topituri în zonele bazinului magmatic răcit, depunînd noi minerale de temperatură înaltă peste cele depuse anterior).

Legat de aceste asociații paragenetice, se impune definirea termenului de generație de minerale. Generațiile unui mineral oarecare se numesc separațiile de vîrstă diferită în asociația minerală * considerate, deosebite între ele prin dimensiunile lor relative, prin aspectul exterior sau prin particularitățile compoziției chimice. Observațiile asupra condițiilor de ocurență a mineralelor în special în zăcămintele de minereuri, arată deseori, că există cîteva generații ale unuia și aceluiași mineral, apărute în decursul procesului de formare (proces unic). În unele cazuri generațiile mai recente de cristale mărunte, cresc pe cristale mai vechi și mai mari ca dimensiuni, iar în alte cazuri — ele sînt localizate pe fisurile subțiri (cu dimensiuni în mm) existente printre mineralele vechi, arătînd de astă dată dimensiuni relativ mari, apropiate de a celor formate inițial. Studiile microscopice indică că aproape fiecare mineral metalifer are cîteva generații, ceea ce indică complexitatea proceselor de formare a minereurilor zăcămintelor de substanțe minerale utile.

Dezvoltînd cercetările asupra caracterelor tipomorfe ale blendei (ca indicator de temperatură și presiune) în domeniul hidrotermal Udubașa și colab. (1982) au arătat că în funcție de conținutul în fier blendele apar în două asociații tipomorfe distincte : a) blendă bogată în Fe, calcopirită pirotină, calcopirotină — caracterizînd minereuri formate la temperaturi mari și presiuni scăzute și b) blendă săracă în Fe, mackinawit ± calcopirită — caracteristică pentru minereuri formate la temperaturi reduse și presiuni mari.

Un cîmp fertil pentru aplicarea conceptului de asociație tipomorfă privește domeniul metamorfismului. Vom ilustra această afirmație cu cîteva rezultate din cercetările recente efectuate în terenurile metamorfice din România. În unele regiuni din Carpații Meridionali (Godeanu, Mehedinți, Căpățîna) și Carpații Orientali au fost descrise trei asociații tipomorfe care reflectă condiții termodinamice diferite și care aparțin unor metamorfisme operante în orogeneze diferite : a) staurolit, disten ; b) andaluzit, sillimanit, cordierit ; c) clorit, fengit, oxizi de Fe și Ti (Bercia, 1975 ;

---

* Asociația de minerale, reprezintă mineralele aflate frecvent în aceeași formație ,indiferent de sistemul de echilibru care a condus la formarea lor ; deci fără legături genetice între ele și neprezentînd rezultatul unei evoluții continuie a aceluiași sistem.

Hîrtopan 1975, 1982 ; Balintoni, Gheuca, 1977). Prima asociație reflectă un metamorfism de temperatură și presiune medie (de tip Barowian), cea de a doua condiții de temperatură ridicată și presiune coborîtă (tipul Abukama) iar cea de a treia temperatură și presiune coborîtă avînd caracter retromorf.

La Bălan au fost identificate două asociații tipomorfe pentru situația de retromorfism : a) oligoclaz, biotit, granat, microclin, hornblendă și b) sericit, clorit, epidot, cuarț, stilpnomelan, adular, actinolit, cea de a doua fiind suprapusă peste prima (Popescu, 1971).

Pentru ankimetamorfism a fost relevată ca tipomorfă asociația pirofilit, paragonit muscovit, antracit caracteristică formațiunilor argilo-cărbunoase de tip Schela (Mutihac, Popescu, 1982, Popescu, Constantinescu, 1982).

Asociația muscovit, calcit, albit, cuarț, este considerată tipomorfă de Seclăman și Arsenescu (1981) pentru metamorfismul în condițiile șisturilor verzi, pe seama granitelor din Parîng.

În Munții Almajului au fost identificate două asociații : a) staurolit, granat — de presiune medie și b) andaluzit, sillimanit — de presiune scăzută, tipomorfe pentru metamorfismul regional și o a treia muscovit, clorit, albit, granat — caracteristică unei faze de metamorfism cataclastic suprapus (Măruntiu, Seghedi, 1983).

O asociație tipomorfă pentru filoanele alpine : adular, cuarț, ripidolit, actinot, epidot a fost descrisă la Gruniu, Munții Parîng (Constantinescu, Sabău, 1981).

4. APLICAȚII PRACTICE

Recunoașterea minereurilor aparținînd unui anumit tip de zăcămînt. Mineralele care posedă caracteristici tipomorfe identice pot fi considerate ca aparținînd acelorași tipuri de formațiuni, generate în aceleași condiții termodinamice din soluții cu același chimism și din care se dezvoltă aceleași tipuri de parageneze.

Stabilirea legilor naturale care au stat la baza evoluției proceselor geologice. Cunoscîndu-se caracterele specifice ale mineralelor existente în asociațiile paragenetice prezente într-o formațiune dată, se pot deduce prin comparație condițiile care au dominat procesul geologic în timpul formării lor.

La prospectarea substanțelor minerale utile. Cunoașterea asociațiilor paragenetice ajută nu numai la identificarea mineralelor coexistente în natură ci și la prospectarea substanțelor minerale utile. Spre exemplu dacă în roci bazice bogate în magneziu întîlnim minerale ce pot fi identificate mai mult sau mai puțin ușor, prin proprietățile lor fizice, ca pirotina, pirita, și calcopirita va trebui să căutăm și un al patrulea mineral paragenetic, pentlanditul, mineral mai greu de identificat dar care de regulă este prezent alături de mineralele enumerate anterior.

Stabilirea temperaturilor relative de formare. Se pornește în aceste cazuri de la elementele urmă existente în rețeaua mineralului înglobate în timpul procesului de cristalizare și studiate prin metodele geotermometrice.

A. *Exemple numerice pentru compuși simplii*

a) mineralul calcopirita $CuFeS_2$
analiza chimică

Cu	= 34,40%
Fe	= 30,47%
S	= 35,87%
SiO_2	= 0,27%
Total	101,01

SiO_2 este o impuritate și se elimină din calcul.
Valorile precentuale privind ponderea atomică

$$\frac{34,40}{63,57} = 0,5411 \; ; \quad \frac{30,47}{55,84} = 0,5457 \; ; \quad \frac{35,87}{32,06} = 1,118ș$$

Dacă cîtul unui raport se ia în egal cu unitatea, de pildă al fierului în cazul exemplului dat, atunci se obține:

$$Cu : Fe : S = \frac{0,5411}{0,5457} : 1 : \frac{1,1188}{0.5457} = 0,992 : 1 : 2,050$$

ceea ce este sensibil egal cu 1 : 1 : 2. Formula empirică a calcopiritei se poate scrie $CuFeS_2$.

b) mineralul gips $CaSO_4 2H_2O$
analiza chimică

SO_3	= 46,61%
CaO	= 32,44
H_2O	= 20,74%
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	= 0,15%
Total	99,94

$Fe_2O_3 + Al_2O_3$ se iau ca impurități și nu intră în calculul formulei. Divizînd prin ponderile moleculare respective obținem:

$$SO_2 = \frac{46.61}{80,06} = 0,5822 \qquad CaO = \frac{32,44}{56,07} = 0,5786$$

$$H_2O = \frac{20,74}{18,016} = 1,1512$$

Se ia egal cu unitatea de astă dată cîtul aparținînd SO_3, rezultînd în acest caz:

$$SO_3 : CaO : H_2O = \frac{0,5822}{0,5822} : \frac{0,5786}{0,5822} : \frac{1,1512}{0,5822}$$

$$SO_3 : CaO : H_2O = 1 : 0.993 : 1.972 \simeq 1 : 1 : 2$$

Deci formula empirică este pentru gips



$$CaSO_4 + 2H_2O \text{ sau } CaSO_4\ 2H_2O$$

Pentru combinații chimice simple în constituția cărora intră și alți componenți izomorfi în cantități neînsemnate, formulele chimico-structurale se obțin după următorul mecanism.

c) mineralul blendă ZnS

Elementul	Conținutul %	Proporția atomică	Prop. atom/F
Fe	18,26	0,3270	0,310
Mn	2,64	0,0480	0,050
Cd	0,34	0,0030	0,000
Zn	45,12	0,6840	0,640
S	33,63	1,0400	0,980
	99,99	F = 1,0620	
	S ≃ 1.	S = 1,040.	

Formula : $(Fe_{0,31},\ Mn_{0,05},\ Cd_{0,00}\ Zn_{0,64})_{1,00}\ S_{1,00}$ formula generală (Zn, Fe, Mn...)S.

B. *Exemple numerice pentru compuși cu compoziție complexă.*

Acestea sînt prezentate în anexa nr. 1, în tabelul 34 pentru un amfibol-hornblendă ; în tabelul 35, pentru un granat-almandin ; în tabelul 36, pentru un piroxen-enstatit și în tabelul nr. 37, pentru un hidrogrosular.

ANEXA Nr. 1

Tabel nr. 34

Formula generală $X_{2-3}\ Y_5\ [(Si, Al)_8O_{22}]\ (OH)_2$ Amfibol

	I % oxizi	II Proporţia moleculară	III Nr. atomic	IV Nr. atomic de oxigen	V Nr. atomic în baza X atomi de oxigen		X *	
SiO_2	49,87	0,8303	0,8303	1,6606	7,0300	Si^{4+}	7,030	8,000
TiO_2	1,36	0,0170	0,0170	0,0340	0,1436	Al^{3+}	0,970	
Al_2O_3	6,40	0,0633	0,1266	0,1899	1,0647	Al^{3+}	0,094	
Fe_2O_3	6,18	0,0386	0,0772	0,1158	0,6506	Ti^{4+}		
FeO	10,01	0,1393	0,1393	0,1393	1,1770	Fe^{3+}		4,9355
MnO	0,03	0,0004	0,0004	0,0004	0,0033	Mg^{2+}		
MgO	13,68	0,3392	0,3392	0,3392	2,8670	Fe^{2+}		
CaO	11,51	0,2052	0,2053	0,2053	1,7347	Mn^{2+}		
Na_2O	1,40	1,0225	0,0450	0,0225	0,3802	Na^{1+}		
K_2O	0,75	0,0079	0,0158	0,0079	0,1335	Ca^{2+}		2,2484
H_2O^+	2,00	0,1110	0,2220	0,1110	1,8759	K^{1+}		
H_2O^-	0,11	0,0061	0,0112	0,0061	0,0946	OH^{1-}		1,9012
F	0,06	0,0031	0,0031	0,0031	0,0253	F^{1-}		
	100,33			Σ = 2,8351		0 = 24 — 1,9012 = 22,0988		

$F = \frac{24}{2,8351} = 8,450$ $\qquad$ 100 Mg/Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn^{2+} = 286/4,697 = 60,88

X = K^{1+}, Na^{1+}, Ca^{2+}.

Y = Al^{3+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}.

Formula calculată $(Na, K)^{1+}_{0,514}\ Ca^{2+}_{1,734}\ Mg^{2+}_{2,867}\ (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}_{0,094}\ Ti^{4+})_{2,068}\ [Al_{0,970}\ Si_{7,030}\ O_{22,0988}]\ (OH)_{1,9012}$

X * = 24 oxigeni

Formula generală $X_3Y_2Z_3O_{12}$ sau
$X_6Y_4Z_6O_{24}$ Granat

	I	II	III	IV	V
SiO_2	37,33	0,6220	0,6220	1,2430	5,9712
TiO_2	0,02	0,0002	0,0002	0,0004	0,0019
Al_2O_3	20,96	0,2056	0,4112	0,6168	3,9475
Fe_2O_3	0,68	0,0043	0,0086	0,0129	0,0825
FeO	30,58	0,4256	0,4256	0,4256	4,0857
MnO	2,19	0,0309	0,0309	0,0309	0,2966
MgO	1,25	0,0310	0,0310	0,0310	0,2976
CaO	7,05	0,1237	0,1257	0,1257	1,2067
Na_2O	0,03	0,0006	0,0012	0,0006	0,0150
K_2O	0,00	—	—	—	—
H_2O^+	0,00	—	—	—	—
H_2O^-	0,03	0,0016	0,0032	0,0016	0,0307
	100,12			Σ = 2,4884	

Si^{4+} 5,9712 } 6,000 = Z
Al^{3+} 0,0288 } 3,9475
Al^{3+} 3,9187
Ti^{4+} 0,0019 } 4,0031 = Y
Fe^{3+} 0,0825
Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} 5,8981 } ≈ 6 = X

O = 24,000 — 0,0307 = 23,9693
X = Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na
Y = Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}

Izomorfism
- Fe^{2+} — almandin . . 69,35
- Ca^{2+} — grosular . . 20,3 —2,07 = 18,23
- Mg^{2+} — pirop 5,05
- Fe^{3+} — andradit . . 2,07
- Mn^{3+} — spessartin . . 5,05

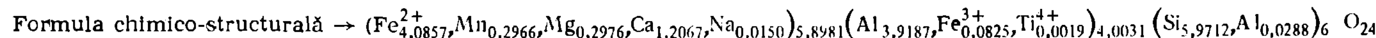
100,25

$$F = \frac{2,4884}{24} = 9,644$$

$$Fe^{2+} = \frac{4,08}{5,89} = 69,35$$

Al^{3+} = 3,9475 — 0,0288 = 3,9187 (Aluminiu din poziţia Y)
Al^{3+} = 6,000 — 5,9712 = 0,0288 (Aluminiu din poziţia Z)

Almandin


Formula chimico-structurală → $(Fe^{2+}_{4,0857},Mn_{0,2966},Mg_{0,2976},Ca_{1,2067},Na_{0,0150})_{5,8981}(Al_{3,9187},Fe^{3+}_{0,0825},Ti^{4+}_{0,0019})_{4,0031}(Si_{5,9712},Al_{0,0288})_6\ O_{24}$

Formula generală Y_2 (Si, Al)$_2$ (O, OH)$_6$ Piroxen *Tabel nr. 36*

Oxizii	I % Oxizi	II Prop. mol	III Nr. atomic	IV Nr. at. O	V Nr. atom la 6 oxigen
SiO_2	57,73	0,9612	0,9612	1,9224	1,9512
TiO_2	0,04	0,0005	0,0005	0,0010	0,0010
Al_2O_3	0.95	0,0093	0,0186	0,0279	0,0560
Fe_2O_3	0,42	0.0028	0,0056	0,0084	0,0172
Cr_2O_3	0,46	0,0032	0,0064	0,0192	0,0128
FeO	3,57	0,0496	0.0496	0,0496	0,1006
MnO	0,08	0,0010	0,0010	0,0010	0,0020
NiO	0,35	0,0049	0,0049	0,0049	0,0099
MgO	36,13	0,8960	0,8960	0,8960	1,8188
CaO	0,23	0,0041	0,0041	0,0041	0,0082
H_2O^+	0,52	0,0028	0,0056	0,0056	0,0112
H_2O^-	0,04	0,0022	0,0044	0,0044	0,0088
Total	100,52			Σ 2,9444	

Si^{4+} 1,9512, Al^{3+} 0,0491 } 2,0003 = Z

Al^{3+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} } Y_2 = 1,9774

100 Mg^{2+} / (Mg^{2+} + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn^{2+}) = 93,395

$$F = \frac{2,9444}{6} = 2,0377 \qquad O = 6 - 0,0200 = 5,800 \qquad Mg = \frac{1,8188 \times 100}{1,9774} = 92,33\%$$

$$Z = \begin{cases} Si^{4+} = 1,9512 \\ Al^{3+} = 0,0491 \end{cases} = 2,0003$$

Fe = 5,07% ; Ca = 0,45% etc.

Enstatit — Formula chimico-structurală — $(Al^{3+}_{0,0069}, Ti^{4+}_{0,010}, Fe^{3+}_{0,0172}, Cr^{3+}_{0,0128}, Fe^{2+}_{0,1006}, Mn^{2+}_{0,0020}, Ni^{2+}_{0,0099}, Mg^{2+}_{1,8188}, Ca^{2+}_{0,0082})_{1,9774}[(Si^{4+}_{1,9512}, Al^{3+}_{0,0491})O_{5,800}]$

Enstatit — piroxenit — Webster Carolina de Nord anal. Hess 1952

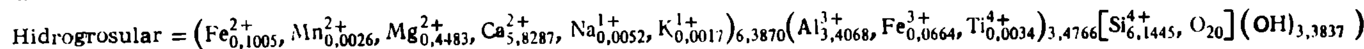
Formula empirică $Ca_3Al_2Si_2O_8(SiO_4)_{1-m}(OH)_{4m}$ Hidrogrosular

Tabel nr. 37

	I	II	III	IV	V			
SiO_2	34,48	0,5740	0,5740	1,1480	5,0167	5,0167	Si^{4+}	6,1445
TiO_2	0,03	0,0004	0,0004	0,0008	0,0034	1,1278		
Al_2O_3	19,87	0,1949	0,3898	0,5847	3,4068			
Fe_2O_3	0,61	0,0038	0,0076	0,0114	0,0664		Al^{3+}	
FeO	0,83	0,0115	0,0115	0,0115	0,1005		Ti^{4+}	3,4766 = Y
MnO	0,02	0,0003	0,0003	0,0003	0,0026		Fe^{3+}	
MgO	2,07	0,0513	0,0513	0,0513	0,4483		Fe^{2+}	
CaO	37,40	0,6669	0,6669	0,6669	5,8287		Mn^{2+}	
Na_2O	0,02	0,0003	0,0006	0,0006	0,0052		Mg^{2+}	6,3870 = X
K_2O	0,01	0,0001	0,0002	0,0002	0,0017		Ca^{2+}	
H_2O^+	4,65	0,2581	0,5162	0,2581	4,5115		Na^{1+}	
H_2O^-	0,23	0,0127	0,0242	0,0121	0,2115		K^{1+}	
	100,24			Σ=2,7459				

$$F = \frac{24}{2,7459} = 8,740 \qquad \frac{4,5115}{4} = 1,1278 \qquad 4,5115 - 1,1278 = 3,3837$$

Formula chimico-structurală.



$$\text{Hidrogrosular} = \left(Fe^{2+}_{0,1005}, Mn^{2+}_{0,0026}, Mg^{2+}_{0,4483}, Ca^{2+}_{5,8287}, Na^{1+}_{0,0052}, K^{1+}_{0,0017}\right)_{6,3870}\left(Al^{3+}_{3,4068}, Fe^{3+}_{0,0664}, Ti^{4+}_{0,0034}\right)_{3,4766}\left[Si^{4+}_{6,1445}, O_{20}\right](OH)_{3,3837})$$

Hidrogrosular, rodingit Champion Creck Waimea district New Zeeland (Hutton 1943) Analist F. T. Seelge.

ANEXA Nr. 2

Tabel nr. 38

Mineralul	Formula	Sistem	Baza de oxigen
1	2	3	4
I. Nezosilicaţi			
1. Forsterit (Fo)	$Mg_2[SiO_4]$	R	4(O)
2. Crisolit	$Fo_{80}Fa_{20}$	R	4(O)
3. Hialosiderit	$Fo_{60}Fa_{40}$	R	4(O)
4. Hortonolit	$Fo_{40}Fa_{60}$	R	4(O)
5. Ferohortonolit	$Fo_{20}Fa_{80}$	R	4(O)
6. Fayalit (Fa)	$Fe_2[SiO_4]$	R	4(O)
7. Knebelit	$(Mn,Fe)_2[SiO_4]$	R	4(O)
8. Tefroit	$Mn_2[SiO_4]$	R	4(O)
9. Picrotefroit	$(Mn,Mg)_2[SiO_4]$	R	4(O)
10. Monticelit	$CaMg[SiO_4]$	R	4(O)
11. Glauconit	$CaMn[SiO_4]$	R	4(O)
12. Thorit	$Th[SiO_4]$	Tetra	16(O)
13. Willemit	$Zn_2[SiO_4]$	Trig.	4(O)
14. Fenacit	$Be_2[SiO_4]$	Trig.	4(O)
15. Pirop	$Mg_3Al_2[SiO_4]_3$	C	24(O)
16. Almandin	$Fe_3Al_2[SiO_4]_3$	C	24(O)
17. Spesartin	$Mn_3Al_2[SiO_4]_3$	C	24(O)
18. Grossular	$Ca_3Al_2[SiO_4]_3$	C	24(O)
19. Andradit	$Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$	C	24(O)
20. Uvarovit	$Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$	C	24(O)
21. Hidrogrosular	$Ca_3Al_2Si_2O_8(SiO_4)_{1-m}(OH)_{4m}$	C	24(O) (Si+OH)
22. Topaz	$Al_2[SiO_4](OH,F)_2$	R	24(O)
23. Zircon	$Zr[SiO_4]$	Tetra	16(O)
24. Sfen	$CaTi[SiO_4](O,OH,F)$	M	60(O,OH,F)
25. Norbergit	$Mg_3[SiO_4](OH,F)_2$	R	6(O,OH,F)
26. Condrodit	$Mg_5[SiO_4]_2(OH,F)_2$	M	10(O,OH,F)
27. Humit	$Mg_7[SiO_4]_3(OH,F)_2$	R	14(O,OH,F)
28. Clinohumit	$Mg_9[SiO_4]_4(OH,F)_2$	M	18(O,OH,F)
29. Andaluzit	$Al_2[SiO_4]O$	R	20(O)
30. Sillimanit	$Al[SiAlO_5]$	R	20(O)
31. Disten	$Al_2[SiO_4]O$	Tric.	20(O)
32. Staurolit	$FeAl_4[SiO_4]_2O_2(OH)_2$ sau $(Fe,Mg)_2Al_9[SiO_4]_4O_6(OH)_2$	R	48(O,OH)
33. Datolit	$CaB[SiO_4](OH)$	M	20(O,OH)
II. Sorosilicaţi			
1. Hemimorfit	$Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$	R	10(O,OH)
2. Lawstonit	$CaAl_2[Si_2O_7](OH)_2H_2O$	R	10(O,OH)

1	2	3	4
III. **Nezo-silicați**			
1. Gehlenit	$Ca_2Al[(Si,Al)SiO_7]$	Tetra	14(O)
2. Melilit	$(Ca,Na,K)_2(Mg,Fe^2,Fe^3,Al)[(Si,Al)SiO_7]$	Tetra	14(O)
3. Akermanit	$Ca_2Mg[Si_2O_7]$	Tetra	14(O)
4. Vezuvian	$Ca_{10}(Mg,Fe^2)_2Al_4[Si_2O_7]_2[SiO_4]_5(OH,F)_4$	Tetra	76(O,OH,F)
5. Zoizit	$Ca_2Al_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$	M	13(O,OH)
6. Clinozoizit	$Ca_2Al_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$	M	13(O,OH)
7. Epidot	$Ca_2Fe^3Al_2[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$	M	13(O,OH)
8. Allanit	$(Ca,Ce,La,Th)_2(Fe^3,Mg,Fe^2)Al_2[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$	M	13(O,OH)
9. Piemontit	$Ca_2(Mn^3,Fe^3,Al)_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$	M	13(O,OH)
10. Lotrit (Pumpellyit)	$Ca_2(Al,Mg,Fe^2,Mn,Fe^3,Ti)_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)H_2O$ sau		28(O,OH,H_2O)
	$Ca_4(Mg,Fe^2,Mn)(Al,Fe^3,Ti)_5[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)_3 2H_2O$	M	28(O,OH,H_2O)
IV. **Ciclosilicați**			
1. Wollastonit	$Ca_3[Si_3O_9]$	Tric.	18(O)
2. Rodonit	$CaMn_4[Si_5O_{15}]$	Tric.	18(O)
3. Beril	$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$	H	36(O)
4. Turmalina	$(Ca,Na)(Mg,Fe^2,Mn,Li,Al)_3(Al,Fe^3,Ti)_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH,F)_4$	Trig.	31(O,OH,F)
5. Cordierit	$Al_3(Mg,Fe^2)_2[AlSi_5O_{18}]$	R	18(O)
6. Axinit	$(Ca,Mn,Fe^2)_3Al_2[BO_3][Si_4O_{12}](HO)$	Tric.	32(O,OH)
7. Bustamit	$(Ca,Mn,Fe)[SiO_3]$	Tric.	18(O)
8. Pectolit	$Ca_2NaH[SiO_3]_3$	Tric.	18(O,OH)
V. **Inosilicați (Piroxeni)**			
1. Enstatit	$Mg_2[Si_2O_6]$	R	6(O)
2. Bronzit	10—30% Fs	R	6(O)
3. Hipersten	30—50% Fs	R	6(O)
4. Ferohipersten	50—70% Fs	R	6(O)
5. Eulit	70—90% Fs	R	6(O)
6. Ferosilit	$Fe_2[Si_2O_6]$	R	6(O)
7. Clinoenstatit	$Mg_2[Si_2O_6]$	M	6(O)
8. Clinohipersten	$(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$	M	6(O)
9. Diopsid	$CaMg[Si_2O_6]$	M	6(O)
10. Hedenbergit	$CaFe[Si_2O_6]$	M	6(O)
11. Johannsenit	$CaMn[Si_2O_6]$	M	6(O)
12. Augit	$(Ca,Mg,Fe^2,Fe^3Al,Ti)[(Si,Al)_2O_6]$	M	6(O)
13. Egirin-Augit	$(Na,Ca)(Fe^2,Fe^3,Mg,Al)[(Si,Al)_2O_6]$	M	6(O)
14. Pigeonit	$(Mg,Fe^2,Ca)(Mg,Fe^2)[Si_2O_6]$	M	6(O)
15. Egirin	$NaFe^3[Si_2O_6]$	M	6(O)
16. Jadeit	$NaAl[Si_2O_6]$	M	6(O)
17. Spodumen	$LiAl[Si_2O_6]$	M	6(O)
18. Omfacit	$(Ca,Na)(Mg,Fe^2,Fe^3,Al)[(Si,Al)_2O_6]$	M	6(O)
19. Fassait	$Ca,(Mg,Fe^3,Al)[(Si,Al)_2O_6]$	M	6(O)

1	2	3	4
VI. Inosilicaţi (Amfiboli			
1. Antofilit	$(Mg,Fe^{2})_7[Si_4O_{11}]_2\ (OH,F)_2$	R	24(O,OH,F)
2. Gedrit	$(Mg,Fe^{2})_{6-5}Al_{1-2}[(Si,Al\text{-}Si_3O_{11}]_2\ (OH,F)_2$	R	24(O,OH,F)
3. Ferogedrit	$(Fe^{2},Mg)_5Al_2[Si_3AlO_{11}]_2\ (OH,F)_2$	R	24(O,OH,F)
4. Holmquzit	$Li_2(Mg,Fe^{2})_3(Al,Fe^{3})_2[Si_4O_{11}]_2\ (OH,F)_2$	R	24(O,OH,F)
5. Kupferit	$Mg_7[Si_4O_{11}]_2\ (OH)_2$	M	24(O,OH,F)
6. Cummingtonit	$(Mg,Fe)_7[Si_4O_{11}]_2\ (OH)_2$	M	24(O,OH,F)
7. Grünerit	$Fe_7[Si_4O_{11}]_2\ (OH)_2$	M	24(O,OH,F)
8. Tremolit	$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2\ (OH)_2$	M	24(O,OH,F)
9. Actinot	$Ca_2(Mg,Fe^{2})_5[Si_4O_{11}]_2\ (OH)_2$	M	24(O,OH)
10. Feroactinot	$Ca_2Fe_5[Si_4O_{11}]_2\ (OH)_2$	M	24(O,OH)
11. Hornblendă comună	$(Na,Ca,K)_{2\ 3}(Mg,Fe^{2},Fe^{3},Al)_5\ [(Si,Al)_2Si_6O_{22})\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
12. Edenit	$NaCa_2Mg_5[AlSi_7O_{22}]\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
13. Feroedenit	$NaCa_2Fe_5[AlSi_7O_{22}]\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
14. Tschermakit	$Ca_2Mg_3(Al,Fe^{3})_2[Al_2Si_6O_{22}]\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
15. Ferotschermakit	$Ca_2Fe^{2}_3(Al,Fe^{3})_2[Al_2Si_6O_{22}]\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
16. Pargasit	$NaCa_2Mg_4(Al,Fe^{3})[Al_2Si_6O_{22}]\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
17. Ferohastingsit	$NaCa_2Fe^{2}_4(Al,Fe^{3})[Al_2Si_6O_{22}]\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
18. Hornblendă bazaltică	$Ca_2(Na,K)_{0,5-1,0}(Mg,Fe^{2})_{3-4}(Fe^{3},Al)_2\ [Al_2Si_6O_{22}]\cdot(OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
19. Barkevikit	$Ca_2(Na,K)(Fe^{2},Mg,Fe^{3},Mn)_5\ [Al_{1,5}Si_{6,5}O_{22}]\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
20. Glaucofan	$Na_2Mg_3Al_2[Si_4O_{11}]_2\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
21. Magnezioriebekit	$Na_2Mg_3Fe^{3}_2[Si_4O_{11}]_2\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
22. Riebekit	$Na_2Fe^{2}_3Fe^{3}_2[Si_4O_{11}]_2\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
23. Richterit	$Na_2Ca(Mg,Fe^{2},Mn,Fe^{3},Al)_5[Si_4O_{11}]\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
24. Kataforit	$Na_2CaFe^{2}_4(Fe^{3},Al)[AlSi_7O_{22}]\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
25. Magnoziokataforit	$Na_2CaMg_4(Fe^{3},Al)[AlSi_7O_{22}]\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
26. Eckermanit	$Na_{2,5}Ca_{0,5}(Mg,Fe^{2},Fe^{3},Al,Li)_5\ [Al_{0,5}Si_{7,5}O_{22}]\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
27. Arfvedsonit	$Na_{2,5}Ca_{0,5}(Fe^{2},Mg,Fe^{3},Al)_5\ [Al_{0,5}Si_{7,5}O_{22}]\ (OH,F)_2$	M	24(O,OH,F)
VII. Filosilicaţi			
1. Caolinit	$Al_4[Si_4O_{10}]\ (OH)_8$	Tric.	18(O,OH)
2. Dikit	$Al_4[Si_4O_{10}]\ (OH)_8$	M	18(O,OH)
3. Nacrit	$Al_4[Si_4O_{10}]\ (OH)_8$	M	18(O,OH)
4. Anauxit	$Al_4[Si_4O_{10}]\ (OH)_8$	M	18(O,OH)
5. Haloysit	$Al_4[Si_4O_{10}]\ (OH)_8 4H_2O$	M	18(O,OH)
6. Metahaloysit	$Al_4[Si_4O_{10}]\ (OH)_8 2H_2O$	M	18(O,OH)

1	2	3	4
7. Montmorillonit	$(^1/_2Ca,Na)_{0,7}(Al_{3,3}Mg_{0,7})[Al,Si)_8O_{20}]$ $(OH)_4\ nH_2O$	M	20(O) și 4(OH)
8. Beidelit	$(^1/_2Ca,Na)_{0,7}(Al_{3,3}Mg_{0,7})[(Al,Si)_8O_{20}]$ $(OH)_4\ nH_2O$	M	20(O) și 4(OH)
9. Nontronit	$(^1/_2Ca,Na)_{0,7}Fe^3{}_4[(Si,Al)_8O_{20}]$ $(OH)_4\ nH_2O$	M	20(O) și 4(OH)
10. Saponit	$Na_{0,33}Mg_6[(Si,Al)_8O_{20}]$ $(OH)_4\ nH_2O$	M	20(O) și 4(OH)
11. Hectorit	$(^1/_2Ca,Na)_{0,7}Al_4[(Si,Al)_8O_{20}]$ $(OH)_4\ nH_2O$	M	20(O) și 4(OH)
Sauconit	$Na_{0,33}(Mg,Zn)_6[(Si,Al)_8O_{20}]$ $(OH)_4\ nH_2O$	M	20(O) și 4(OH)
12. Antigorit	$Mg_6[Si_4O_{10}]\ (OH)_8$	M	9(O,OH)
13. Crisotil	$Mg_6[Si_4O_{10}]\ (OH)_8$	M	9(O,OH)
14. Lizardit	$Mg_6[Si_4O_{10}]\ (OH)_8$	M	9(O,OH)
15. Garnierit	$(Mg,Ni)_6[Si_4O_{10}]\ (OH)_8\cdot 4H_2O$	M	9(O,OH)
16. Palygorskit și sepiolit	$(Mg,Al)_2[Si_4O_{10}]\cdot(OH)_2\cdot 4H_2O$	M	22(O,OH)
17. Vermiculit	$Mg_3[Si_4O_{10}]\ (OH)_2\ n\ 4H_2O$	M	22(O,OH)
18. Illit	$K_{1-1,5}Al_4[Si_{7-6,5}Al_{1-1,5}O_{20}]\ (OH)_4$	M	20(O) și 4(OH)
19. Fengit	$K_2(Al,Fe^2,Mg)_4[Al_2Si_6O_{20}]\ (OH,F)_4$	M	20(O) și 4(OH)
20. Hidromuscovit	$K_2Al_4[(Al,Si)_8O_{20}]\ (OH)_4\ n\ H_2O$	M	20(O) și 4(OH)
21. Talc	$Mg_3[Si_4O_{10}]\ (OH)_2$ sau $Mg_6[Si_8O_{20}]\ (OH)_4$	M	24(O,OH)
22. Pirofilit	$Al_2[Si_4O_{10}]\ (OH)_2$ sau $Al_4[Si_8O_{20}]\ (OH)_4$	M	24(O,OH)
23. Muscovit	$K_2Al_4[Al_2Si_6O_{20}]\ (OH,F)_4$	M	24(O,OH,F)
24. Paragonit	$Na_2Al_4[Al_2Si_6O_{20}]\ (OH,F)_4$	M	24(O,OH,F)
25. Lepidolit	$K_2(Li,Al)_{5-6}[Al_{2-1}Si_{6-7}O_{20}]\ (OH,F)_4$	M	24(O,OH,F)
26. Fuchsit	$K_2(Al,Cr)_4[Al_2Si_60_{20}]\ (OH,F)_4$	M	24(O,OH,F)
27. Zinnwaldit	$K_2(Fe^2{}_{2-1},Li_{2-3}Al_2)[Al_{2-1}Si_{6-7}O_{20}]$ $(OH,F)_4$	M	24(O,OH,F)
28. Glauconit	$(K,Na,Ca)_{1,2-2,0}(Fe^3,Al,Fe^2,Mg)_4$ $[Al_{1-0,4}Si_{7-7,6}O_{20}]\ (OH,F)_4n\ H_2O$	M	24(O,OH,F)
29. Biotit	$K_2(Mg,Fe^2)_{6-4}(Fe^3,Al,Ti)_{0-2}$ $[Al_{2-3}Si_{6-5}O_{20}]O_{0-2}(OH,F)_{4-2}$	M	24(O,OH,F)
30. Flogopit	$K_2(Fe,Mg)_6[Al_2Si_6O_{20}](OH,F)_4$	M	24(O,OH,F)
31. Eastonit sau Siderofilit	$K_2(Mg,Fe^2)_5Al[Al_3,Si_5O_{20}]\ (OH)_4$	M	24(O,OH)
32. Annit	$K_2Fe^2{}_6[Al_2Si_6O_{20}]\ (OH,F)_4$	M	24(O,OH,F)
33. Margarit	$Ca_2Al_4[Al_4Si_4O_{20}]\ (OH)_4$	M	24(O,OH)
34. Clintonit	$Ca_2(Mg,_{...4,6}Al_{1,4})[Al_{5,5}Si_{2,5}O_{20}](OH)_4$	M	24(O,OH)
35. Xantofilit	$Ca_2(Mg,_{...4,6}Al_{1,4})[Al_{5,5},Si_{2-5}O_{20}](OH)$	M	24(O.OH)
36. Cloritoid	$Fe_4Al_4[Al_4Si_4O_{20}](OH)_8$	M	28(O,OH)
37. Stilpnomelan	$(K,Na,Ca)_{0-1,4}(Fe^3,Fe^2,Mg,Al,$ $Mn)_{5,9-8,2}[Si_8O_{20}](OH)_4(O,OH,$ $H_2O)_{3,6-8,5}$	M	24(O,OH)
38. Pennin	$Mg_{10}Al_2[Al,Si)_8O_{20}](OH)_{16}$	M	36(O,OH)
39. Clinoclor	$(Mg,Fe)_{10}Al_2[(Al,Si)_8O_{20}](OH)_{16}$	M	36(O,OH)
40. Proclorit			

1	2	3	4
41. Corundofilit	$(Mg,Fe)_{10}Al_2[(Al,Si)_8O_{20}](OH)_{16}$	M	36(O,OH)
42. Aniesit	$Fe_{10}Al_2[(Al,Si)_8O_{20}](OH)_{16}$	M	36(O,OH)
43. Thuringit	$Fe_{3,5}(Al,Fe^{3})_{1,5}[Al_{1,5}Si_{2,5}O_{10}](OH)_6$ $4H_2O$	M	16(O,OH)
44. Chamosit	$Fe_4Al[AlSi_3O_{10}](OH)_6nH_2O$	M	16(O,OH)
45. Apofilit	$KCa_4[Si_8O_{20}]F8H_2O$	M	29(O,OH)
46. Prehnit	$Ca_2Al[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	M	24(O,OH)
VIII. Tectosilicaţi			
1. Sanidină	$K[AlSi_3O_8]$	M	32(O)
2. Ortoză	$K[AlSi_3O_8]$	M	32(O)
3. Microclin	$K[AlSi_3O_8]$	Tric.	32(O)
4. Adular	$K[AlSi_3O_8]$	Tric (M)	32(O)
5. Albit	$Na[AlSi_3O_8]$	Tric	32(O)
6. Anortoza	$(K,Na)[AlSi_3O_8]$	Tric (M)	32(O)
7. Albit	$Ab = Na[AlSi_3O_8]$	Tric	32(O)
8. Oligoclaz	10—30% An	Tric	32(O)
9. Andesin	30—50% An (0—10% An)	Tric	32(O)
10. Labrador	50—70% An $CaNa_2[Al_4Si_4O_{16}]$	Tric	32(O)
11. Bitownit	70—90% An (0—10% Ab)	Tric	32(O)
12. Anortit	$An = Ca[Al_2Si_2O_8]$	Tric	32(O)
13. Celsian	$Ba[Al_2Si_2O_8]$	M	32(O)
14. Hyalofan	$BaK_2[Al_4Si_4O_{16}]$	M	32(O)
15. Banalsit	$BaNa_2[Al_4Si_4O_{16}]$	R	32(O)
16. Nefelin	$Na_3K[Al_4Si_4O_{16}]$	H	32(O)
17. Kalsilit	$K[AlSiO_4]$	H	32(O)
18. Petalit	$Li[AlSi_4O_{10}]$	M	20(O)
19. Leucit	$K[AlSi_2O_6]$	Tetra (pseudo-cubic)	6(O)
20. Analcit	$Na[AlSi_2O_6]H_2O$	C	7(O)
21. Polucit	$Ca[AlSi_2O_6]^1/_2H_2O$	C	7(O)
22. Sodalit	$Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$	C	21(O) asociat $3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
23. Nosean	$Na_8[Al_6Si_6O_{24}](SO_4)$	C	21(O) asociate $3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
24. Hauyn	$(Na,Ca)_{4-8}[Al_6Si_6O_{24}](SO_4,S)_{1-2}$	C	21(O) asociate $3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
25. Lazurit	$(Ca,Na)_8[Al_6Si_6O_{24}](So_4,S,Cl)_{1-2}$	C	21(O) asociate $3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
26. Helvit	$(Mn,Fe^2,Zn)_8[BeSiO_4]_6S_2$	C	26(O,5
27. Danalit	$Fe^{2}_{8}[BeSiO_4]_6S_2$	C	26(O,5
28. Genthelvit	$Zn_8[BeSiO_4]_6S_2$	C	26(O,5
29. Cancrinit	$(Na,Ca)_{7-5}[Al_6Si_6O_{24}](CO_3,SO_4$ $Cl)_{1,5-2,0-1-5}H_2O$	H	12(Si + Al)
30. Vishnevit	$(Na,Ca,K)_{6-7}[Al_6Si_6O_{24}](SO_4,CO_3,$ $Cl)_{1,5-2,0-1-5}H_2O$	H	12(Si + Al)
31. Scapolit	$(Na,Ca,K)_4Al_3[Al,Si)_3Si_6O_{24}]$ (Cl,F,OH,CO_3,SO_4)	Tetra	12(Si + Al)
32. Natrolit	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}]2H_2O$	R	80(O)

Tabel nr. 38 (continuare)

1	2	3	4
33. Mesolit	$Na_2Ca_2[Al_2Si_3O_{10}]_38H_2O$	M	80(O)
34. Scolecit	$Ca[Al_2Si_3O_{10}]3H_2O$	M	80(O)
35. Thomsonit	$NaCa_2[(Si,Al)_5O_{10}]_26H_2O$	R	80(O)
36. Gonnardit	$Na_2Ca[(Al,Si)_5O_{10}]_26H_2O$	R	80(O)
37. Edingtonit	$Ba[Al_2Si_3O_{10}]4H_2O$	Tetra	80(O)
38. Heulandit	$(Ca,Na_2)[Al_2Si_7O_8]6H_2O$	M	72(O)
39. Stilbit	$(Ca,Na_2K_2)[Al_2Si_7O_8]7H_2O$	M	72(O)
40. Epistilbit	$Ca[Al_2Si_2O_{16}]5H_2O$	M	72(O)
41. Dachierdit	$(Ca,K_2Na_2)[Al_4Si_{18}O_{45}]14H_2O$	M	72(O)
42. Ferierit	$(Na,K)_4Mg_2[Al_6Si_{30}O_{72}](OH)_218H_2O$	R	72(O)
43. Philipsit	$(^1/_2Ca,Na,K)_3[Al_3Si_5O_{16}]6H_2O$	M	32(O)
44. Harmotom	$Ba[Al_2Si_6O_{16}]6H_2O$	M	32(O)
45. Chabazit	$Ca[Al_2Si_4O_{12}]6H_2O$	Trig	72(O)
46. Gmelinit	$(Na_2Ca)[Al_2Si_4O_{12}]6H_2O$	Trig	48(O)
47. Levyn	$Ca[Al_2Si_4O_{12}]6H_2O$	Trig.	48(O)
48. Erionit	$(Na_2K_2,Ca,Mg)_{4,5}[Al_9Si_{27}O_{72}]27H_2O$	H	72(O)
49. Faujasit	$(Na_2,Ca)_{1,75}[Al_{3,5}Si_{8,5}O_{24}]16H_2O$	C	72(O)
50. Laumontit	$Ca[Al_2Si_4O_{12}]4H_2O$	M	48(O)
51. Mordenit	$(Na_2K_2Ca)[Al_2Si_{10}O_{24}]7H_2O$	R	48(O)
52. Gismondin	$Ca[Al_2Si_2O_8]4H_2O$	R	64(O)
53. Ashcroftin	$KNaCa[Al_4Si_5O_{18}]8H_2O$	Tetra	72(O)
54. Cuarț	SiO_2	Trig (α)	
55. Calcedonie	SiO_2	H (β) R(α) H(β)	
56. Tridimit	SiO_2	Tetra (α)	
57. Cristobalit	SiO_2	C (β)	
58. Coesit	SiO_2	M	

TABELUL 39

Principalele metode fizice de analiză a mineralelor

Metoda	Starea de agregare a materialului care se analizează	Componenții analizați	Probe — etalon necesare	Reproductibilitatea (gradul de exactitate)	Limite de determinare	Durata analizei de serie
0	1	2	3	4	5	6
Spectrometrie de absorbție atomică (SAA)	Soluție (1 ml), Pulbere (și sola unele aparate speciale)	De la elemente principale (⩽20%) pînă la elemente urmă. (Peste 50 elemente)	Soluții — etalon sintetice	± 1 pînă la 10%	0,01 pînă la 100 ppm (cu aparate speciale și sub 0,001 ppm)	Rapidă (10 s. pînă la 1 min. timp de măsurare)
Spectrografie de emisie (SE)	Pulbere (și soluție 2—200 mg, max. 1 g)	În primul rînd elemente secundare și urmă. (⩽5%). (Aproape toate elementele din sistemul periodic, exceptînd gazele)	Probe — etalon preferabil naturale	± 1 pînă la 20%	0,1—100 ppm (în extrem 0,01 ppm)	Rapidă sau de mare durată (în funcție de gradul de automatizare a procesului de analiză)
Fluorescență de raxe X (FRX)	Pulbere și soluții, solide), cu suprafață de 4 cm²	De la elemente principale pînă la elemente urmă. (Aproape toate elementele din sistemul periodic, exceptînd cele foarte ușoare, de la Z > 11 [Na])	Idem	± 1 pînă la 10%	< 1 ppm pînă la 1000 ppm	Rapidă (timp de măsurare 10 s. pînă la 10 min.)
Metode radiometrice (MR) (Spectrometrie γ	Pulbere	K, U, Th, Ra	Idem	± 1 pînă la 10%	<0,01 pînă la 0,1%	Rapidă pînă la mare
Spectrometrie de masă (SM)	Gaze, lichide, solide	Dele elemente principale pînă la elemente urmă.	Idem			Mare

0	1	2	3	4	5	6
Spectrometrie de masă cu scinteie (SMS)	Solide	Toate elementele	Probe — etalon sintetice	± > 10% (de cele mai multe ori la jumătate cantitate)	0,001 pînă 100 ppm	Mare
Diluție izotopică (DI)		Nu și elemente mono-izolopice	De nici un fel	±0,1	0,001	
Activare neutronică (AN) (Spectrometrie γ)	Solide (lichide ; procedeele de separare chimică pe cale umedă sînt deseori necesare).	De la elemente principale pînă la elemente urmă. (Multe elemente numai după o repreparare chimică)	Probe — etalon sintetică	± 1 pînă la 10%	0,001 pînă 100 ppm	Rapidă pînă la mare
Spctrografie cu (laser (SL)	Granule de mineral în secțiuni lustruite.	Ca la spectrografia de emisie	Probe — etalon sintetice sau, preferabil, naturale.	La jumătate de cantitate	0,01—1%	Rapidă
Microsondă electronică (ME)	Idem	Ca la fluorescența de raze X	Idem	± 1 pînă la 10%	0,01—1%	Rapidă pînă la mare
Emisie ionică secundară (EIS)	Idem	Ca la spectrometria de masă	Idem			De obicei, mare

BIBLIOGRAFIE

ALDRICH L. T., (1956) — Measurment of radioactive ages of rocks. Science, 123, 871—875.

ANASTASIU N., CONSTANTINESCU E. (1978) — Feldspații alcalini din masivul alcalin de la Ditrău, D. d. s. IGG Buc. LXIV/1.

ANASTASIU N., CONSTANTINESCU E., (1981) — Feldspații plagioclazi din masivul alcalin de la Ditrău, St. și cerc. geol., geof., geogr., geol. 26, 1, 83—95.

BALINTONI I., GHEUCA I., (1977) — Metamorfism progresiv-metamorfism regresiv și tectonică în regiunea Zugreni-Barnar (Carpații Orientali). D. d. S. Inst. Geol. Geof. vol. LXIII, nr. 5, p. 11—38, București.

BERCIA I., (1975) — Les métamorphites de la partie centrale et méridionale du massif de Godeanu (Carpathes Méridionales). Stud. teh. ec. Inst. Geol., Geofiz., I., 12 (Miner-Petr.) Buc.

BETEHTIN G., (1953) — Curs de Mineralogie (trad. din limba rusă) Ed. tehnică, București.

BREITHAUPT A. (1849) — Die paragenesis der Mineralien, Freiberg.

CIOFLICA G., VLAD S., VASILIU C., (1967) — Granații din skarnele de la Băița Bihorului. Stud. Cerc. Geol. Geof. ser. Geol. 12, 1.

CIUHROV F. V. (1972) — Tipomorfizm mineralov i evo prakticeskoe znacenie, Izd. Nedra Moskva.

CLARK S. P. (1959) — Equations of State and Polymorphism at High Pressures In Researches in Geochemistry ed Abelson Ph., John Willey inc. New York

CODARCEA AL. (1965) — Mineralogie (vol. I) Cristalografie. Editura Academiei, București.

CONSTANTINESCU E., (1980) — Mineralogeneza skarnelor de la Sasca Montană, Editura Academiei, București.

CONSTANTINESCU E., ANASTASIU N., (1979) — Népheline du massif alcalin de Ditrău. Anal. Univ. Buc. Geol. XXVIII, 15—27.

CONSTANTINESCU E., SABĂU G., (1983) — Caractéres cristallographiques, optiques et chimico-structural de l'adulaire contonné dans les filons alpin de Roumanie; contributions au „probléme de l'adulaire". Travaux 12-eme Congrès de l'Asoc. Geol. Carpatho-Balc. : An. Inst. Geol. Geogr. LXII.

CONSTANTINESCU E., UDUBAȘA G., (1982) — Some Features of Ore Fabric, Vol. Ore Genesis — The state of the Art. ed. G. Amstutz Edit. Springer Verlag Heidelberg-New York.

CONSTANTINESCU E., ANASTASIU N., POP N., GARBAȘESCHI N., (1983) — „Contribution à la connaissance des aspects paragénétiques de la mineralisation associée au massif alcalin de Ditrău". Traxaux 12-eme Congres de l'Asoc. Geol. Carpatho-Balc. An. Ist .Geol. Geof. LXII.

CONSTANTINESCU G., CIOBANU GH. (1974) — Bazele fizicii solidului și aplicații, Centrul de multiplicare Univ. Buc.

DANA S. A. (1960) — Textbook of Mineralogy, Fourth Editions revised and enlarged by W. Ford. New York John Willey Soc.

DERR, HOWIE, ZUSSAMAN I. (1960—1963) — Rock — Forming Minerals, Vol. I—IV, London.

ERMACOV A. (1974) — Forajul cu diamante. Ed. tehnică.

FRANK — KAMENTZKIJ V. A. (1968) — Strukturtypomorphismus und moderne Mineralogie. Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. B. Miner. Lagerst. Bd. 13, nr. 3.

FRANZINI M., SCHIAFFINO L. (1963) — Polymorphismo e leggi di geminazine della biotiti. Alli. Soc. Toscana Sci. Nat. Mem. Ser., A.. t. 70.

FRIEDEL G. (1964) — Leçons de cristallographye ed. Dunod, Paris, ediţia II.

FRYE K. (1974) — Modern Mineralogy, Englevood Cliffs, New Jersey.

GOLDSCMIDT V. (1918) — Atlas der Crystallformen. Universität buchhandlung, Heidelberg.

HÎRTOPANU I., (1975) — Métamorphisme de basse pression des Monts Mehedinţi (Lambeau de Bahna) D. S. Inst. Geol. Geof. I, XI, 1, 217—238, Buc.

IANOVICI V., (1933) — Etude sur la massif syenitique de Ditrău region Jolotca, district Ciuc (Transilvania), Rev. Muz. Mineral. Univ. Cluj 4. 2.

IANOVICI V., STIOPOL VICTORIA, CONSTANTINESCU E., (1979) — Mineralogie, Ed. Did. şi Ped. Bucureşti.

JAKOB GYULA (1982) — Studiul mineralogic şi geochimic al mineralizaţiilor metalifere dintre Voşlobeni şi Corbu. Rez. Tez. doct. Univ. Al. I. Cuza Iaşi.

JUDE L., DRĂGHICI I. (1980) — Cristalografie — Caiet de lucrări practice. Tip. Univ. Bucureşti.

KERR P. (1977) — Optical Mineralogy, McGraw Hill Co.

KISSLING AL. (1967) — Studii mineralogice şi petrografice în zona de exoskarn de la Ocna de Fier (Banat), Editura Academiei Bucureşti.

KISSLING AL. (1979) — Mineralogie, Centrul de multiplicare, Inst. Petrol şi Gaze Ploieşti.

KITTEL CH. (1972) — Introducere în fizica corpului solid (trad. din limba engleză), Ed. tehnică, Bucureşti.

KOSTOV I (1968) — Notation and genetic significance of crystal habits, Intern. Mineral. Assoc. 5-th. sess. metting 1966, Cambridge Papers and Procedings, London.

LAŢIU V. (1958) — Cristalografia fizică. Edit. tehnică, Bucureşti.

MÂNKOV SL., (1982) — Variation of reflection, microhardness and parameter of unit cell of alabandites according to their chemical compositoin. Intern. Mineralog Assoc., 12th Gen. Meeting, Varna, 1982.

MASON B., BERRY L. G. — Elements of Mineralogy, W. H. Freeman and Company, San Francisco.

MASTACAN GH., MASTACAN IULIA (1976) — Mineralogie Vol. I, Ed. tehnică Buc.,

MĂRUNŢIU M., SEGHEDI A, (1983) — Mylonites in the Almaj Mountains, Anal Univ. Buc. (sub tipar).

MEDLIN W. .L (1959) — Thermoluminiscent properties of calcite. J. Chem. Phys. Vol. 30 Nr. 2.

MINCEVA STEFANOVA J., (1982) — Chemical zoning in crystals as an indicator of the limitations on isomorphous miscibility in minerals. Intern Mineralg. Asoc. 13th Gen Meeting, Varna.

MRAZEC L. (1944) — Curs general de minerale şi roci. Ed. Cartea Românească, Bucureşti.

V. MUŢIHAC, GH. POPESCU (1982) — Sur le caractère anchimétamorphique de la formation de Schela des Carpates Méridionales Centrales. Rev. Roum., Géol., Geophys., Geogr., Géologie Tome 26, p. 47—56.

NENIŢESCU C. D. (1979) — Chimie generală, Ed. did. şi Ped. Bucureşti.

ONCESCU M. (1975) — Fizica, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti.

POPESCU GH. G. (1971) — The role of epitaxy in the oriented disposition of pyrite and magnetite in the copper-bearing ore of Bălan. Rev. Roum. Géol. Géophys Géogr. Ser. Géol. 2, tome 15.

G. C. POPESCU (1971) — Despre retromorfismul şisturilor cristaline din zona zăcămîntului Bălan ; semnificaţia sa metalogenetică şi geologică. An. Univ. Buc. Geologie — extras.

POPESCU C. GH., CONSTANTINESCU E., (1982) — Pyrophyllite in the anchimetamorphic schists from the Parîng Mountains (South Carpathians Romania) Intern., Mineralog., Assoc. 13th General Meeting, Varna.

POPESCU I. (1958) — Contribuţii la studiul calcitelor din R.P.R., Anal. Univ. Buc., 20.

RAMDOHR P. (1960) — Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen. Akad. Verlag, Berlin 3-e Auflage.

RAMDOHR P., STRUNZ H. (1967) — Klocmann's Lehrbuch der Mineralogie, Fred, Enke Verlag, Stuttgart.

RANKAMA K, SAHAMA T. (1970) — Geochemistry (traducere lb. engleză) Ed. tehnică Buc.

RĂDULESCU D., DIMITRESCU R. (1966) — Mineralogia topografică a României Ed. Acad., Bucureşti.

RICHARDSON S. W., GILBERT M. C., BELL, P. M. (1969) — Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria ; the aluminium silicate triple point. Amer. J. Sci. Vol. 267, No. 3.

SCHINEER C. I. (1955) — Polymorphism in one dimension, Acta Cryst. Vol. 8, Nr. 2,

STIOPOL V. (1962) — Studiul mineralogic şi geochimic al complexului filonion din Munţii Tibleş, Ed. Academiei.

STIOPOL VICTORIA (1963) — Geochimie Ed, didactică şi pedagogică, Bucureşti.

STIOPOL V., MĂLDĂRESCU I. (1982) — Geochimie, Tipografia Universităţii Bucureşti.

SECLĂMAN M., (1981) — Introducere în termodinamica sistemelor şi proceselor minerale, Ed. Acad. RSR, Bucureşti.

SECLĂMAN M., ARSENESCU V., (1976) — Unele observaţii asupra albitizării granitoidelor din Parîng. St. şi cerc. geol.

TATON R. (1976) — Istoria generală a ştiinţei (traducere din limba franceză, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

TILTON G. R., DAVIS G. L. (1959) — Geochronology. In Researches in Geochemistry ed. Abelson, John Willey inc. New York.

UDUBAŞA G., ZĂMÎRCĂ A., ANDĂR P., (1982) — Caractere tipomorfe ale unor mineralizaţii asociate structurilor subvulcanice. D. d. s. Inst. geol. geof. LXIX/2.

ZUSSMAN J. (1969) — Physical Methods in Determinative Mineralogy, Academic Press, London.

INDEX

A

absorbţia undelor 55
acicular 12
adiatermane 86
admitere 162
allocromatism 66
alotropie 165
alungirea mineralelor 85
anhedral 81
anizotropie optică 83
antiferomagnetism 103
apă coloidală 145
apă de cristalizare (constituţie) 144
apă hidroscopică 144
apă liberă 144
apă zeolitică 144
asociaţii minerale 201
axiolite

B

bacilar 12
barometru geologic 194, 200
birefringenţă 84

C

calcografie 86
camuflaj 161
captare 161
caracteristici tipomorfe 194
căldură de transformare 166
celulă elementară 125
chemoluminiscenţă 77
chondre 26
clivaj 36
coeficient de dilatare termică 91
coeficient de elasticitate 42
coloizi 145
columnar 12
concreşteri paralele 15
concreşteri simetrice 19
conductibilitate electrică 92
conductibilitate termică 87
conoscopie 81
constante dielectrice 98
conturul mineralelor 81
compuşi chimici definiţi 140
compuşi chimici hidrataţi 143
compuşi definiţi dubli 141
criptocristalin 24
cristale ideale 132
cristale mixte 155
cristale reale 132
cristalosoli 146
cromofori 65
culoarea mineralelor 63
culori de birefringenţă 84
curbe de duritate 30
curbe de elasticitate 42

D

defecte structurale 132
deformaţii plastice 43
deformaţii rupturale 43
dendrite 16
densitatea 105
dezintegrare radioactivă 108
diadochie 156
diamagnetism 99
diatermane 86
difracţia undelor 56
dimorfism 166
direcţii de vibraţie 85
dispersia undelor 55
druze 23
duritatea 28

E

elasticitatea mineralelor 41
electronegativitate 160
energie liberă 168
epitaxie 24
euhedral 81
extincţia mineralelor 83
exsoluţie 25

F

fanerocristalin 24
fază 166
felsosferite 26
feromagnetism 102

fibros 12
figuri de interferență 86
figuri de percusiune 47
figuri de presiune 48
fluorescență 77
foios 12
formule chimico structurale 151
fosforescență 76
funcția de cîmp electric 160

G

gangă 106
gel 146
generație de minerale 202
greutate specifică 105, 107

H

habitus 12, 82
hemitropie complexă 19
hemitropie normală 19
hemitropie paralelă 19
hidrogel 147
hidrosoli 146
hipidiomorf 81
homeomorfism 156

I

idiocromatism 65
idiomorf 81
interferența undelor 56
izomer 119
izomerie 166
izometric 12
izomorfism 155
izomorfism heterovalent 158
izomorfism izovalent 158
izotipie 190
izotropie optică 83

L

lamelar 12
legături chimice 125
litofize 26
luciul mineralelor 70
lumină polarizată 81
luminiscență 76

M

macle antipiezoelectrice
macle de penetrație 22
macle mecanice 44
macle mimetice 23
macle polisintetice 21
microduritate Vickers 28, 26
minerale grele 108
minerale tipomorfe 194
modificație polimorfă 166
modul de elasticitate 42, 43
morfotropism 192

N

nicoli 81
număr atomic 153
număr de coordonare 128

O

ordine/dezordine 134
ortoscopie 81

P

parageneză 201
paramagnetism 99
paramorfism 26
piezoelectricitate 95
piroelectricitate 94
plasticitatea mineralelor 43
pleocroism 82
polarizarea dielectrică 97
polimorfism 164
politipi 189
politipism 187
potențial de ionizare 159
principiul moderației (Chatelier) 169
prismatic 12
proprietăți scalare 9
proprietăți vectoriale 9
proporții moleculare 153
pseudocromatism 68
pseudomorfism 27
punct de transformare 166
punctul Curie 102
punctul Néel 103

R

radicali complecși 137
radioactivitate 108
raze ionice 131
recurență 202
reflexia undelor 55
refracția undelor 55
refringența mineralelor 82
relieful mineralelor 82
rețele ionice 128
rețele heterodesmice 128
rețele homodesmice 128
rețele metalice 136

S

scara Mohs 28
separarea electrostatică 98
separarea magnetică 104

sferolite 18
sincristalizare 156
soli 145
soluții solide 155
spărtură 40
striații 14
structuri anizodesmice 137
structuri compacte 136
structuri izodesmice 137
structuri mezodesmice 137
structuri zonare 85
subhedral 81
susceptibilitate electrică 98
susceptibilitate magnetică 99, 104
suspensii coloidale 145

T

tabelul Michel Lévy 84
tabular 12
telescopare 202
termoelectricitate 93
termoluminiscență 77
termometru geologic 194, 200
tipochimism 194
tipomorfism 194
tracht 12
transformare de fază 166
transformări enantiotrope 167
transformări monotrope 167
translații mecanice 45
transparența mineralelor 75
tranziție izomeră 119
tranziție radioactivă 114
tremie 17
triboluminiscență 78
trimorfism 166

U

urma mineralelor 68

V

variolite 26

X

xenomorf 81

Dat la cules 8-XII-1982. Bun de tipar 7-V-1983.
Coli tipografice 14. Tiraj 1107 ex.

Tiparul s-a efectuat sub cd. nr. 67 la Tipografia
Universității din București.

Lei 17,10